

# 都市ゴミ焼却灰より作製したセメントのキャラクターゼーションと鉄筋腐食性状

著者	鳥居 和之
著者別表示	Torii Kazuyuki
雑誌名	平成12(2000)年度 科学研究費補助金 基盤研究(C) 研究成果報告書
巻	1999-2000
ページ	87p.
発行年	2001-03
URL	<a href="http://doi.org/10.24517/00049877">http://doi.org/10.24517/00049877</a>



# 都市ゴミ焼却灰より作製したセメントの キャラクターゼーションと鉄筋腐食性状

(研究課題番号 11650465)

平成11年度～平成12年度文部省科学研究費補助金  
(基盤研究(C)(2)) 研究成果報告書

平成13年3月

研究代表者 鳥居 和之  
(金沢大学工学部土木建設工学科教授)

金沢大学附属図書館



8000-96476-7

# 都市ゴミ焼却灰より作製したセメントの キャラクターゼーションと鉄筋腐食性状

(研究課題番号 11650465)

平成11年度～平成12年度文部省科学研究費補助金  
(基盤研究(C)(2)) 研究成果報告書

平成13年3月

研究代表者 鳥居 和之  
(金沢大学工学部土木建設工学科教授)

1. 研究課題番号：11650465

2. 研究課題：都市ゴミ焼却灰より作製したセメントのキャラクタリゼーション  
と鉄筋腐食性状

3. 研究組織：鳥居和之（金沢大学工学部土木建設工学科 教授）  
川村満紀（金沢大学工学部土木建設工学科 教授）  
五十嵐心一（金沢大学工学部土木建設工学科 助教授）

4. 研究経費：

平成 11 年度 320 万円

平成 12 年度 70 万円

合計 390 万円

5. 研究成果

本研究における主要な成果は報告書及び 10 編の論文並びに 2 編の口頭発表にまとめられている。

6. 研究発表

（1）学会誌など

\* Ampadu, O.K., Torii, K.

Beneficial Effect of Fly Ash on Chloride Diffusivity of Hardened Cement Paste. Int. J. of Cement and Concrete Research, Vol.29, No.4, pp.585-590, 1999.4.

\* Ampadu, O.K., Kubota, T., Ito, E., Torii, K.

A Study on the Corrosive Behavior of Steel Bars in Ecocement-Blastfurnace Slag Mortars. コンクリート工学年次論文報告集, Vo.22-2, pp.1003-1008, 1999.6.

\* Ampadu, O.K., Torii, K.

Monitoring of Chloride Induced Corrosion of Rebars Embedded in Ecocement Mortars. Proc. of Inter. Conf. on Infrastructure Regeneration and Rehabilitation, pp.543-552, 1999.6.

\* Ampadu, O.K., Torii, K., Kubota, T., Echigo, T.

Corrosive Behavior of Steel Bars Embedded in Cement Mortars Using Different Types of Ecocement. コンクリート工学年次論文報告集, Vo.23-1, pp.157-162, 2000.6.

\* Kubota, K., Takada, K., Ampadu, O.K., Torii, K.,

Influence of Migrating Corrosion Inhibitor on Steel Corrosion in Concrete in Cyclic ponding Test. Proc. of 6<sup>th</sup> Int. Conf. on Structural Failure, Durability and Retrofitting, pp.135-141, 2000.9.



\* Ampadu, O.K., Kubota, K., Torii, K.,

The Beneficial Effect of Blast-Furnace Slag on Chloride Induced Corrosion of Steel Bars Embedded in Mortars, Proc. of 6<sup>th</sup> Int. Conf. on Structural Failure, Durability and Retrofitting, pp.157-164, 2000.9.

\* 鳥居和之, Ampadu, O.K., 久保田貴史, 越後卓也

都市ゴミ焼却灰から製造されたセメントを用いたモルタルにおける鉄筋腐食性状, セメント・コンクリート論文集, No.54, 2000.12.

\* Ampadu, O.K., Torii, K.

Characterization of Ecocement Pastes and Mortars Produced from Incinerated Ashes, Inter. J. of Cement and Concrete Research, 2001 (to be published).

\* Ampadu, O.K., Torii, K., Kubota, T.

A Preliminary Study on Chloride Induced Steel Corrosion of Ecocement Mortar Produced from Incinerator Ash under Wetting and Drying Conditions, Proc. of 3<sup>rd</sup> Conf on Concrete under Severe Conditions, Environment & Loading, 2001 (to be published).

\* Ampadu, O.K., Torii, K., Kubota, T.

Chloride Induced Corrosion of Steel Bars Embedded in Ecocement-Blastfurnace Slag Mortars, Proc. of 7<sup>th</sup> Inter. Conf. on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, 2001 (to be published).

## (2) 口頭発表

\* 鳥居和之, Ampadu, O.K., 伊藤映美

環境負荷低減型セメントを用いたモルタル中の鉄筋の腐食性状, 第 53 回土木学会年次学術講演会講演概要集, pp.238-239, 1998.10.

\* 鳥居和之, Ampadu, O.K., 久保田貴史

都市ゴミ焼却灰から作製されたセメントを用いたモルタルにおける鉄筋腐食性状, 第 54 回セメント技術大会講演要旨, pp.230-231, 2000.5.

## 第1章

# 序 論

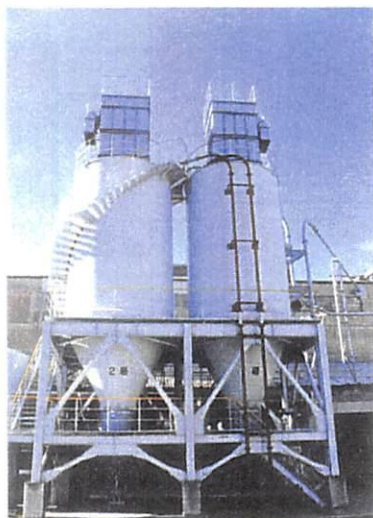
- 1.1 はじめに
- 1.2 エコセメントの特徴について
- 1.3 本研究の目的
- 1.4 電気化学的手法による  
鉄筋腐食のモニタリング
- 1.5 本論文の構成

【参考文献】

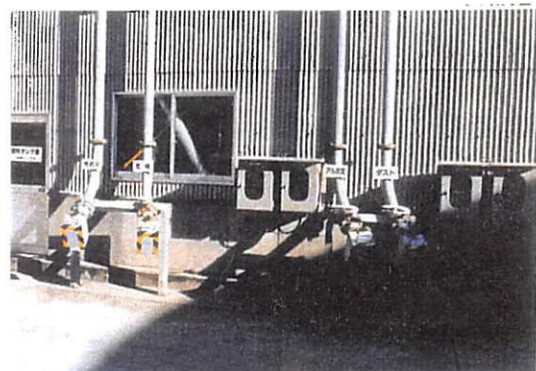
### 1.1 はじめに<sup>1) 2)</sup>

近年、資源リサイクル化の一環として、都市ごみ焼却灰や下水汚泥を原料としたセメントを製造することが研究されている。我が国における一般家庭ごみや、工場、事業所などの産業廃棄物の排出量は年々増加してきており、大都市圏を中心として最終処分場などの不足等、社会的に大きな問題を生じてきている。このようなことを背景として開発されたのが“エコセメントリサイクルシステム”である。

エコセメント(Ecocement)とは、エコ(Ecology=生態環境)とセメント(Cement)をあわせた合成語で、環境保護を目的として、都市ごみ焼却灰や下水汚泥などを主原料として用い、土木建築資材用に再資源化したセメントのことである。エコセメントの製造工程を図 1.1 に示す(写真 1.1)。今まで、セメントの製造過程において、廃棄物は、副原料や、補助エネルギーとしてしか利用されなかったが、エコセメントは、これらの廃棄物を主原料として利用するところに最大のメリットがある。しかし、都市ごみ焼却灰の一部に塩化ビニル等のプラスチック類、あるいは、食塩に起因する塩素分が含まれ、JIS の規格に適合しないので、その用途は、道路、コンクリートブロック等の 2 次製品、地盤改良材等の固化処理材、消波ブロック等の海洋コンクリート製品等(写真 1.2 参照)の無筋コンクリートに限られていた。また年間のセメント消費量約 8,000 万 t のうち、約 8%が無筋系分野(表 1.1 参照)であり、エコセメントの主原料である都市ごみ、下水汚泥の発生量を考えると、リサイクルされるエコセメントにとっては十分すぎる市場規模であると想定される。また、エコセメントの塩化物を低減し、用途を鉄筋コンクリートにまで拡大するために、塩化物を取り除くように製造工程が改良された、低塩化物型の汎用エコセメントも開発されている。市原市には、エコセメント製造工場も建設され、平成 13 年度から年間 6 万トン程度の都市ごみ焼却灰等の一般廃棄物を受け入れ、年間 11 万トン程度のエコセメントの製造が開始され、エコセメントの使用も増加していくと思われる。エコセメントリサイクルシステムが推進されれば、国連が提唱している“Zero Emission 計画(廃棄物ゼロ社会の構築)”の実現に大きく前進するであろう。



焼却灰分別

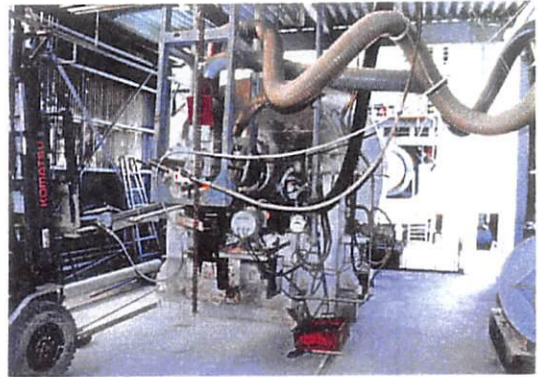


原料調合





焼成



熔融

写真 1.1 エコセメントの製造工程<sup>3)</sup>

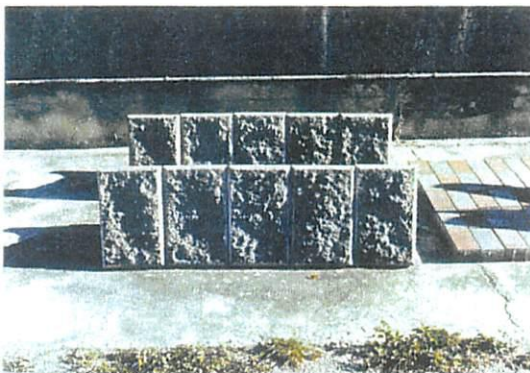


写真 1.2 エコセメントを使用したコンクリート 2 次製品

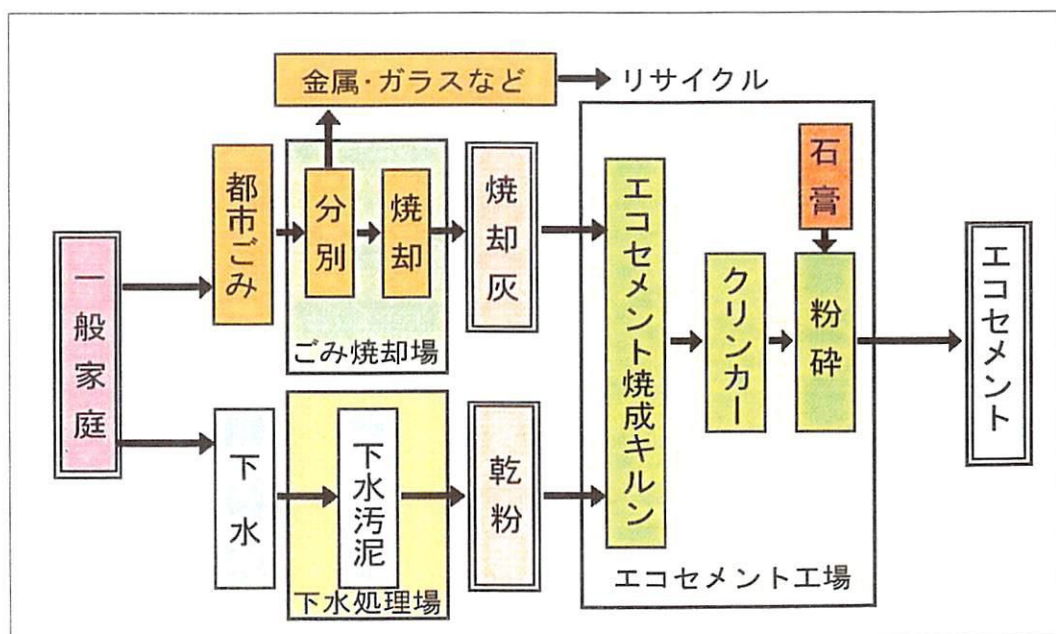


図 1.1 エコセメントの製造工程

表 1.1 エコセメント用途の市場規模 (単位:t)

エコセメント系固化材	4,800,000
(コンクリート二次製品用) 積みブロック	780,000
境界ブロック	300,000
空洞ブロック	250,000
インターロッキングブロック	180,000
合計	6,310,000

## 1.2 エコセメントの特徴について

現在、エコセメントはセメント中に多くの塩化物を含んだ高塩化物型(Type. 1)ものと、塩化物を除去し、その組成を普通ポルトランドセメントに近いものにした低塩化物型(Type. 2)のものの2種類のエコセメントが開発されている。表 1.2 に2種類のエコセメントの化学成分および物理試験の結果を示す。また、図 1.2 に2種類のエコセメントの粉末X線回折の結果を、図 1.3 にそれぞれのセメントの水和生成物のX線回折図を示す。これらの試験結果に示されるように、高塩化物型は超速硬セメントに類似した水和性状であり、普通ポルトランドセメントに類似した低塩化物型と比較してカルシウムクロロアルミネート、石膏、エーライトが多く含有されており、それらの鉱物の水和反応過程で普通ポルトランドセメントと比較してフリーデル氏塩およびエトリンガイトが多く生成されるのが特徴である<sup>4)</sup>。次に、図 1.4 にそれぞれのセメントを使用したモルタルの圧縮強度試験の結果を示す。この図から、高塩化物型のもは初期材令にて普通ポルトランドセメントよりも大きな圧縮強度を示し、その後は、強度の増加が見られず早強型セメントと同様の傾向を示す。低塩化物型のものでは、普通ポルトランドセメントと比較すると、圧縮強度が小さいのが特徴となっている。

表 1.2 エコセメントの化学成分表(%)

	Ig. loss	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Cl
Type 1*	0.5	14.9	10.5	2.5	56.7	1.7	9.2	0.8	0.01	0.80
Type 2*	0.6	18.0	8.8	2.5	62.1	1.7	3.7	0.3	0.01	0.08

Type 1:高塩化物型、Type 2:低塩化物型

表 1.3 エコセメントの物理試験結果

	ブレン 比表積 (cm <sup>2</sup> /g)	W/C (%)	凝結		圧縮強度 (N/mm <sup>2</sup> )			
			始発 (h-m)	終点 (h-m)	1 day	3 days	7 days	28 days
Type 1	4800	33.0	0-9	0-13	23.7	29.4	37.4	46.1
Type 2	4560	30.2	0-29	1-12	13.0	26.1	33.5	50.3

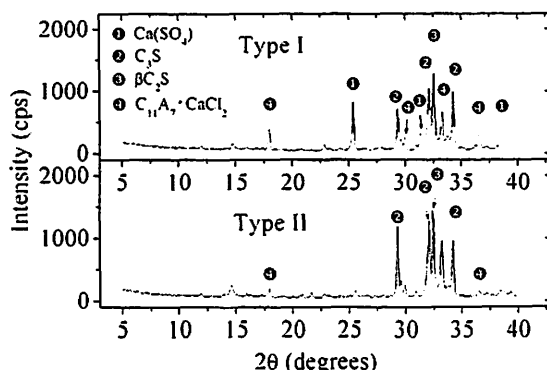


図 1.2 エコセメントの粉末X線回折図

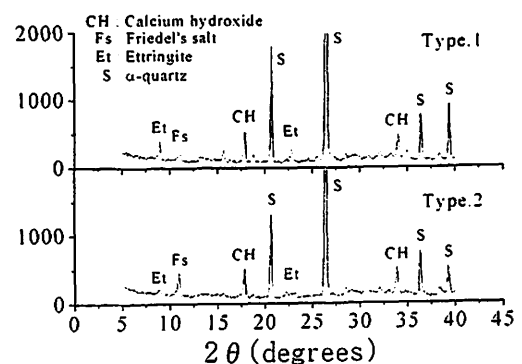


図 1.3 エコセメントの粉末X線回折図

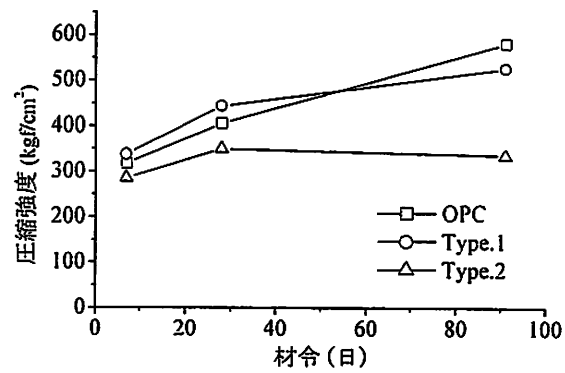


図 1.4 エコセメントの圧縮強度試験結果  
(W/C=55%)

### 1.3 本研究の目的

本研究においては、都市型廃棄物の焼却灰を主原料とした環境負荷低減型セメントを対象としている。JIS 規格ではセメントの塩素含有量は 200ppm 以下とされておりエコセメントは、その塩素含有量から JIS 規格には適合しない特殊なセメントであり、鉄筋腐食の促進が懸念されるため、現行示方書および現行規格の下での用途は限られている。しかし、最近塩素含有量を現在の 200ppm から欧米並みの 1000ppm へ改定する動きもあり、これからエコセメントの使用量も増加していくと予想される。そこで、エコセメントの利用方法の開発を目的として、その基礎的性状を把握するため、高塩化物型および低塩化物型の 2 種類のエコセメントを使用した鉄筋埋設モルタルを、通常の腐食環境下（乾燥・湿潤繰返し）と中性化と内在塩分による複合的な劣化の影響を検討するため中性化促進環境下に暴露した。また、従来から、長期強度の増加、鉄筋腐食の抑制、アルカリ骨材反応の抑制を目的として高炉スラグ、フライアッシュ、シリカヒュームなどの混和材を混入することが行われていることから、エコセメントの一部をフライアッシュに置換した鉄筋埋設モルタルを塩水噴霧下に暴露し、鉄筋腐食の挙動を電気化学的手法により検討した。

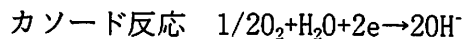
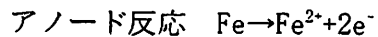


## 1.4 電気化学的手法による鉄筋腐食のモニタリング

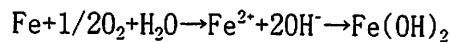
### 1.4.1 鉄の電気化学的腐食機構

一般にコンクリートの空隙中の水分は、飽和水酸化カリウム溶液とこれに若干の水酸化ナトリウムと水酸化カリウムを含む溶液として存在しており、その pH は約 12.5 である。このような強いアルカリ性環境のもとでは、鉄はその表面に不動態被膜と呼ばれる、20～60 Å 厚の水和酸化物( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )から成る薄い酸化被膜を形成し、不動態化しているため、鉄は腐食作用から保護されている。従って、適正な施工が行われたひび割れのない良質なコンクリート構造物では、たとえ海洋環境に置かれていても、鋼材の腐食はほとんど問題とならない。しかし、コンクリート中の鉄筋表面に存在する不動態被膜が後述するような種々の原因によって破壊されると、鋼材は活性態となり、腐食しやすくなる。活性態にある鉄の表面では、腐食反応が次のような電気化学的機構によって進行する(図 1.2)。

鉄表面では、水分の存在下において鉄がイオン化するアノード反応と溶存酸素が還元するカソード反応とが互いに等しい速度で次式のように進行する。



腐食の全反応はアノード反応とカソード反応の組み合った反応となり、次式のように水酸化第一鉄  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  が鉄表面に析出する。



この化合物は溶存酸素によって酸化して、次式のように水酸化第二鉄  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  となる。

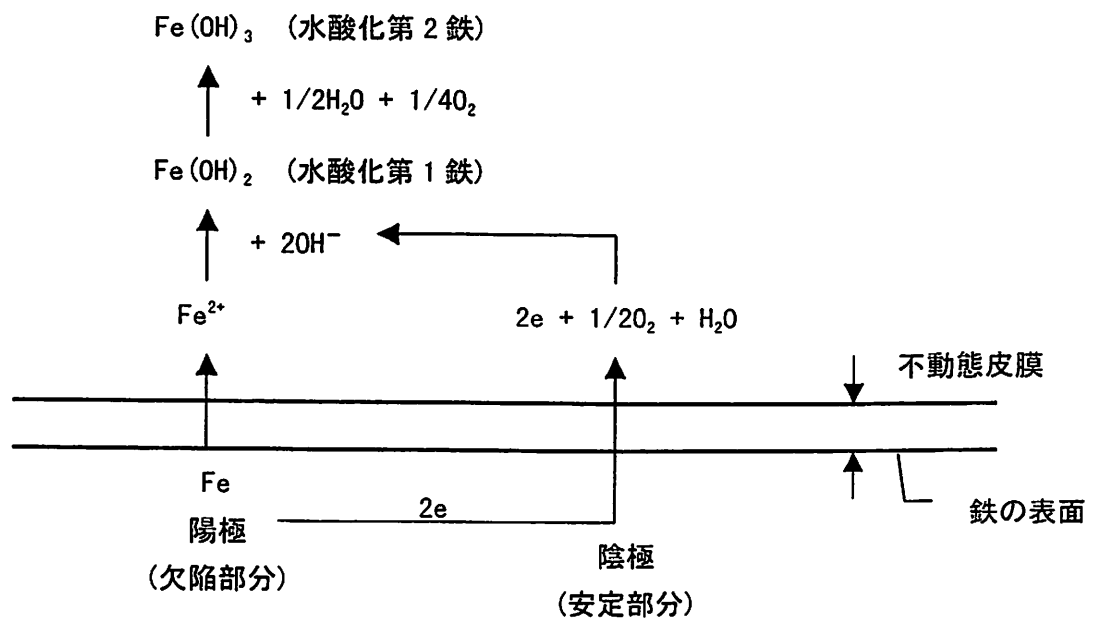
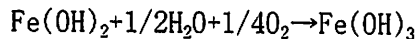


図 1.2 鉄筋の腐食機構

引き続きこの化合物は水を失って水和酸化物  $\text{FeOOH}$  (赤錆) となり、また一部は酸化不十分のまま  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (黒錆) となって、鉄表面に錆層を形成する。鉄の錆層は多孔質であるため、たとえ厚く生成しても、腐食を抑制する効果が小さく、下地の鉄面では腐食が絶えず進行する。また、錆は鉄より大きな体積(約 2.5 倍)を占めるので、その膨張圧がコンクリートのひびわれと剥離を引き起こし、ひびわれが腐食の進行をさらに容易にさせる結果を招く。

#### 1.4.2 鉄筋腐食の電気化学的手法による評価方法

##### (a) 自然電位法<sup>5)</sup>

自然電位法は、自然電位を測定することにより鉄筋の腐食状態を判定するものである。健全なコンクリート中では強アルカリのため、鉄筋は不動態化しており、その電位は  $-100 \sim -200\text{mV}$  (CSE: 飽和硫酸銅電極) を示すが、塩化物イオンの浸入や中性化によって不動態被膜が破壊されると、その電位が卑側になる。この電位の変化により鉄筋の状態の判定を行う。自然電位測定法は、参照電極(照合電極)とポテンシオスタットから構成され、各測定点の電位を測定するという方法である。

自然電位測定によって求められた電位値から、鉄筋の腐食状態を評価する方法として、ASTM C-876 の評価基準が一般的に用いられている。この ASTM の評価基準を表 1.2 に示す。なお、ASTM 規格は、参照電極として CSE (飽和硫酸銅電極) を用いたものであるため、本実験で用いた SCE (飽和カロメル電極) に換算したものを併記した。

ASTM 規格の評価基準は、実証実験から集約されたもので十分な適合性がある。しかし、実際の構造物における鉄筋の電位は、コンクリート表面においてかぶりを介して測定されるため、測定値が必ずしも鉄筋腐食箇所の真の電位を示すとは限らないことや、実際の構造物では鉄筋の腐食が位置的あるいは速度論的にみて不均一に発生し易く、しかも現場計測上の制約があるため、測定結果の解釈や測定方法について種々の困難を伴う。

##### (b) 分極抵抗法<sup>5)</sup>

分極抵抗法は、鉄筋に微弱な電流を流し、その分極抵抗から測定時の鉄筋の腐食速度を推定する方法である。分極抵抗法には直接分極抵抗法と交流インピーダンス法があるが、本実験で用いたのは前者である。その方法は、鉄筋直上のコンクリート表面に接触液を含浸させたスポンジ等を介して対極と照合電極とを設置して、鉄筋に微弱な電位差を負荷したときのその電位差と電流量から Stern-Geary の式を用いて分極抵抗を算出することにより、腐食速度を求めるものである。以下に Stern-Geary の式を示す。

$$I_{\text{corr}} = K / R_p$$

ここで、 $I_{\text{corr}}$ : 腐食電流-腐食速度-       $K$ : 係数

Kの値は実用上、腐食減量と対応させて実験的に定められているが、金属の種類、環境、温度などの腐食系により異なる値を示す。ここでは、Andradeらが実験で求めた $K=0.026(V)$ を使用するものとする。

(c) 交流法(交流インピーダンス法)<sup>6)</sup>

直流法での問題点(定常状態になるまで長時間を要するため界面が変化する可能性がある、定電流を印加した場合の応答電圧を読み取る時間の決め方があいまいである等)を解消するために提案されたのが、交流インピーダンス法、矩形波電流分極法、クーロスタット法などの種々の非定常法である。これらの手法は外部からの電気化学的外乱(分極)を与える方法や外乱に対する応答を時間あるいは周波数の関数として解析する方法が異なるが、

$$I_{corr}=K \cdot (1/R_p)$$

ここで  $I_{corr}$ :腐食電流-腐食速度-( $A/cm^2$ )

$R_p$ :分極抵抗( $\Omega cm^2$ )

K:金属の種類、環境等によって決まる定数(V)

の関係から、分極抵抗に相当する電荷移動抵抗と呼ばれる腐食反応抵抗  $R_{ct}$  を測定し腐食電流  $I_{corr}$  を評価しようとする考え方は同じである。

一般に、水溶液中での金属の腐食を説明するのに図 1.3 に示すような等価電気回路がよく用いられる。これは、水と接する金属界面には水分子の吸着などにより正電荷と負電荷が分離した電気二重層と呼ばれる領域( $0.01 \sim 0.1 \mu m$ 程度)が形成されていることと、金属原子が陽イオンになるための電荷のやりとりが電気二重層内で行われそこには抵抗が存在しているためである。この抵抗の大小に腐食速度は支配されることになる。交流インピーダンス法では、種々の異なる周波数( $100kHz \sim 1mHz$  程度)の微小な交流電圧(正弦波)を印加した場合それぞれ  $\theta$  だけ位相が進んだ同一周波数の応答電流が計測される。交流インピーダンス法は印加する電圧(または電流)の周波数により電流経路が異なるという回路の電気的特性を利用して、分極抵抗に相当する腐食反応抵抗  $R_{ct}$  を求めようとするものである。図 1.3 に示すような腐食系において、容量成分  $Cdl$  がほとんど充電されないくらいの高周波数の電流を印加すると、電流は  $R_s \sim Cdl$  の経路を通り、全体で計測される抵抗は  $R_s$  に容量成分  $Cdl$  が十分に充電されるくらいの低周波数の電流を印加すると、電流は  $R_s \sim R_{ct}$  の経路を通り、全体の抵抗は  $R_s$  と  $R_{ct}$  の和にそれぞれ収束し、その奇跡は複素平面表示すると図 1.4 の実線に示す  $R_{ct}$  を径とする半円になる。よって、半円の位置から  $R_s$  が、半円の径から  $R_{ct}$  が、頂点の周波数  $f(=1/2\pi R_{ct} Cdl)$

から電気二重層容量  $C_{dl}$  がそれぞれ求められる。このように交流インピーダンス法は腐食反応抵抗  $R_{ct}$  とともに、界面の電気二重層容量  $C_{dl}$  や溶液抵抗  $R_s$  (コンクリート抵抗に相当)等に関する情報を得ることができる。このように交流インピーダンス法は直線分極抵抗法に比べて原理的にも優れており、分極抵抗測定値の信頼性を向上することができる。

表 1.2 電位による腐食評価基準(ASTM C-876)<sup>7)</sup>

クラス	電位(mV, CSE)	電位(mV, SCE)	腐食の確率
S	$E > -200\text{mV}$	$E > -126\text{mV}$	90%以上腐食なし
M	$-200\text{mV} \geq E \geq -350\text{mV}$	$-126\text{mV} \geq E \geq -276\text{mV}$	不確定
R	$-350\text{mV} > E$	$-276\text{mV} > E$	90%以上腐食あり

CSE:飽和硫酸銅電極, SCE:飽和カロメル電極

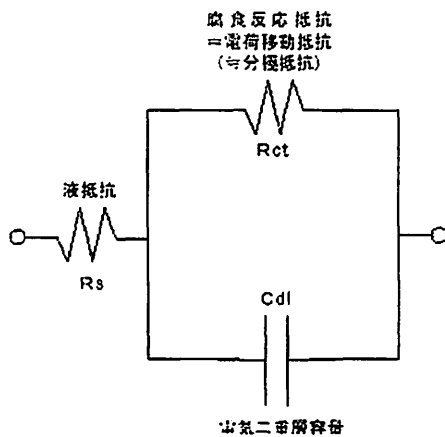


図 1.3 等価電気回路モデル

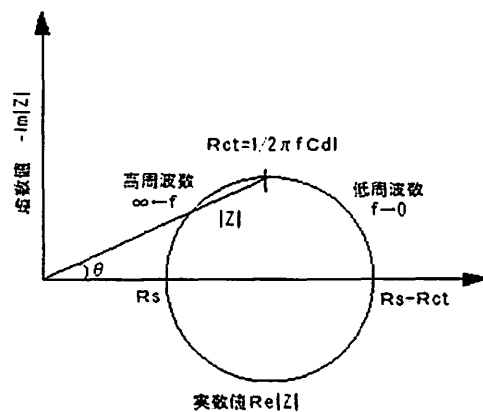


図 1.4 周波数と交流インピーダンスとの関係  
(複素表面表示(コールコールプロット))

### 1.5 本論文の構成

本論分は、高塩化物型エコセメントと低塩化物型エコセメントの基礎的性状を把握することを目的として全5章より成り立っている。各章をまとめると以下のようなものである。

第1章では、エコセメントの特徴や現況、鉄筋腐食のメカニズムと鉄筋腐食の電気化学的手法によるモニタリングについて、また、本研究の目的について述べた。

第2章では、高塩化物型、低塩化物型エコセメントを使用した鉄筋埋設モルタルを通常の鉄筋腐食環境下(乾燥・湿潤環境下)に暴露し、内在塩分による鉄筋腐食への影響を電気化学的手法により検討した。

第3章では、高塩化物型、低塩化物型エコセメントを使用した鉄筋埋設モルタルを中性化させ、中性化と内在塩分による複合的な劣化を電気化学的手法により検討した。

第4章では、高塩化物型、低塩化物型エコセメントを使用し、その一部をフライアッシュに置換した鉄筋埋設モルタルを塩水噴霧環境下に暴露し鉄筋腐食への影響を電気化学的手法により検討した。また、エコセメントの圧縮強度特性および外部からの塩分浸透性についても検討した。

第5章では、本実験により得られた結果を要約し、エコセメントの基礎的性状と鉄筋腐食機構を明らかにすることで、本論文の結論とした。

【参考文献】

- 1) 秩父小野田(株), 荏原製作所(株), 麻生セメント(株) : エコセメントリサイクルシステム, 1997.
- 2) 秩父小野田(株), セメントとコンクリート研究所 小野義徳, 大森啓至, 田熊靖久 : 都市ごみ焼却灰から製造されるエコセメント 1995. 12.
- 3) 太平洋セメント(株) : CEM' S, No. 1, 1999.
- 4) 鳥居和之他、セメント・コンクリート論文集 No. 54、2000.
- 5) 土木学会 : 鉄筋腐食・防食および補修に関する研究の現状と今後の動向 -コンクリート委員会腐食防食小委員会報告-
- 6) 横田優 : 交流インピーダンス法に基づくコンクリート中の鉄筋腐食評価に関する研究, 1995. 7.
- 7) 小林一輔, 小林豊治, 米澤敏男, 出頭圭三 : 鉄筋腐食の診断, 1993.

## 第2章

# エコセメントを使用したモルタルの 乾湿繰返し環境下における鉄筋腐食性状

- 2.1 はじめに
- 2.2 実験概要
- 2.3 実験結果および考察
- 2.4 結論

【参考文献】

## 2.1 はじめに

コンクリート中の空隙の液相は、セメントの水和反応で生成される水酸化カルシウムを主体とする水酸化物により高アルカリ環境(pH=12~13)に保持されているため、コンクリート中の鉄筋は表面に不動態皮膜(緻密な酸化物[ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O]の薄膜)を形成し、腐食しないといわれている。しかし、鉄筋周辺の塩化物イオン量がある程度大きくなると不動態皮膜が破壊され腐食をはじめめる。日本においても、土木学会コンクリート標準示方書において、コンクリートに混入する塩化物イオン量を 0.3kg/m<sup>3</sup> 以下と制限されている<sup>1)</sup>。

一方、コンクリート中に含まれる塩化物の一部は、セメント水和物中に取り込まれてフリーデル氏塩(3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·CaCl<sub>2</sub>·10H<sub>2</sub>O)を形成する。鉄筋の腐食に関与するのはコンクリートの細孔溶液中に溶解している塩化物であり、セメント水和物によって固定された塩化物イオンは腐食に直接関与しない。また、フリーデル氏塩は、主としてセメント中のアルミン酸三石灰(C<sub>3</sub>A)の水和物により生成されるためセメントの種類や化学組成により生成量が変化する。このようなことから、塩化物イオンを含むエコセメントの鉄筋腐食に対する影響を把握する必要があると考えられる。

本章においては、エコセメントを使用して作製したモルタルにおける乾湿繰返し条件下における鉄筋腐食性状を検討する。



## 2.2 実験概要

### 2.2.1 使用材料

セメントとしては、高塩化物型エコセメント(Type.1)と低塩化物型エコセメント(Type.2)を用いた。細骨材としては、セメントの強さ試験用標準砂(ISO 679 準拠)を用いた。凝結遅延剤として、クエン酸を用いた。

### 2.2.2 試験体の配合

モルタルの水セメント比は45%、55%および65%の3種類であり、JIS R5201-97に従って作製した。高塩化物型のものは凝結時間を調整するために、所定量の凝結遅延剤を添加した。本試験で使用した試験体の配合を表2.1に示す。

### 2.2.3 試験体の作成

鉄筋埋設モルタル試験体は、写真2.1に示すような160mm×100mm×60mmの平板であり、鉄筋(φ10mmのみがき丸鋼)およびステンレス丸鋼(対極)をかぶりが10mmとなるように配置し、暴露面1面を除いてすべてエポキシ樹脂で被覆した。試験体は、打設後7日間、温度20℃の恒温室内で湿布養生を行った後、暴露試験に供した。

### 2.2.4 実験方法

#### (1) 実験条件

鉄筋腐食促進試験は、通常の腐食環境下を想定した条件にて実施した。4日間の乾燥(温度20℃、湿度50%)と3日間の湿潤(温度40℃、湿度95%)を1サイクルとする乾燥・湿潤の繰返しを300日間行い、それ以降は4日間の乾燥(温度40℃、湿度50%)と3日間の湿潤(温度40℃、湿度95%)を1サイクルとする乾燥・湿潤の繰返しを継続した。

#### (2) 自然電位および分極抵抗の測定

測定用端子として鉄筋およびステンレス棒の端部に取り付けたステンレス端子を用いた。参照電極として、飽和塩化カリウム溶液を用いた飽和カロメル電極を使用した。

表 2.3 試験体の配合 (kg/m<sup>3</sup>)

	W/C	水	セメント	細骨材	遅延剤	塩分含有量
Type 1	45%	293	651	1302	4.56	5.21
	55%	336	611	1222	2.44	4.89
	65%	374	576	1152	1.73	4.61
Type 2	45%	293	651	1302	—	0.52
	55%	336	611	1222	—	0.49
	65%	374	576	1152	—	0.46

端子を測定器に接続し、供試体浸透面の鉄筋上の中央点供試体の飽和塩化カリウム溶液に浸したフェルトを置き、その上に参照電極を接触させた(写真 2.2)。供試体の含水状態に及ぼす影響を常に一定にするために、表面を飽和状態とした(写真 2.3)。1 分間自然電位を測定し 5 秒間初期状態を保持した後、分極抵抗を測定した。分極抵抗の走査速度は 1 分間に 10mV であり、 $\pm 20\text{mV}$  に分極させた。対極として供試体内に配置したステンレス棒を用いた。測定後は、飽和カリウム溶液が供試体内に影響を与えないように蒸留水で供試体表面を洗い流し、再びサイクルを開始させる。

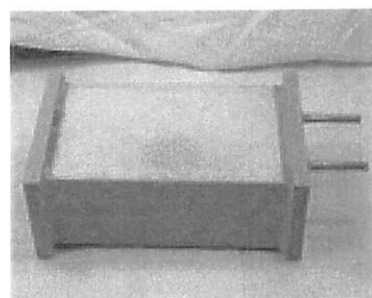


写真 2.1 試験体の概要

#### (3)交流インピーダンス特性値の測定

交流インピーダンス特性値の測定には、上記(2)で用いた機器と同じものを用い、配線も写真 2.2 と同様である。測定条件は、本測定開始まで 100 秒間の安定化のための測定とその初期電位を保持するための 5 秒間をおいた後、10kHz $\sim$ 5mHz まで AC 振幅 10mV で本測定をした。測定後は上記(2)と同様、飽和カリウム溶液が供試体内に影響を与えないように蒸留水で洗い流した。

#### (4)中性化深さの測定

試験終了後、試験体を割裂し、その割裂面へ 0.1%フェノールフタレイン溶液を噴霧することにより中性化の深さを測定した。

#### (5)腐食面積率の測定

試験終了後、埋設した鉄筋をコンクリート供試体から取り出し、鉄筋表面に付着したコンクリート片を丁寧に除去した後、OHP 用フィルムを鉄筋周りに巻きつけ、腐食している部分を油性ペンにてトレースし、画像解析機により面積を測定した。

#### (6)腐食減量の測定

日本コンクリート工学協会「コンクリート中の鋼材の腐食評価方法」に従い、鉄筋を 10%クエン酸アンモニウム溶液に 24 時間、温度 60℃の条件にて浸漬した後、重量を測り、暴露前の鉄筋重量に対する減量値を算出した。

#### (7)X 線回折分析

各試験体の鉄筋周り部分のモルタルを乳鉢にて粉碎し、150  $\mu\text{m}$  のふるいにかけたものを用いた。測定条件を以下に示す。

#### X線管球

ターゲット:Cu 管電圧:40kV 管電流:20mA

#### スリット

発散スリット:1 deg 空気散乱防止スリット:1 deg

検出スリット:1 mm

#### 測定

ゴニオメーター駆動軸:  $\theta - 2\theta$  測定角度範囲:  $5^\circ \sim 40^\circ$

スキャンモード:連続スキャン 走査速度:2deg/min

積分時間:1.0s フルスケール:1.0kcps

#### (8)示差走査熱分析

各試験体の鉄筋周り部分の部分のモルタル片を乳鉢にて  $150\mu\text{m}$ 以下にしたものを用いて、示差走査熱量計(略号 DSC)を利用して、DSC 曲線を得た。測定条件は以下に示すとおりである。

試料容器:白金パン

雰囲気:空気

標準試料:アルミナ粉末

試料重量:42mg

昇温速度:10K/min

測定温度:  $25^\circ\text{C}$ (室温)  $\sim 1000^\circ\text{C}$

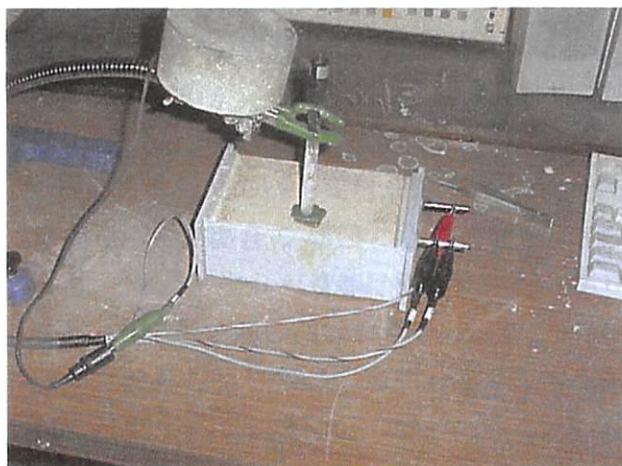


写真 2.2 電気化学的手法による測定の様子

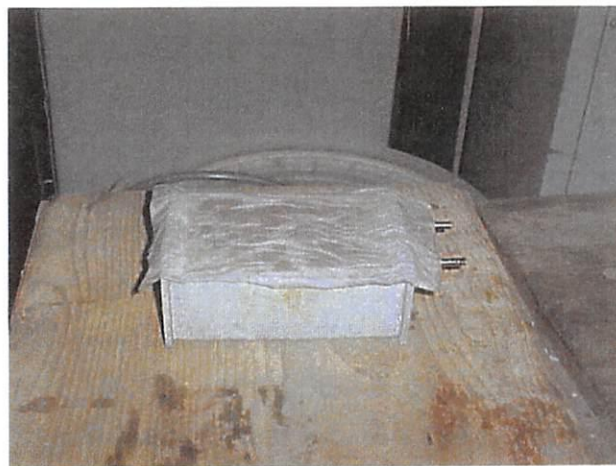


写真 2.3 試験体を飽和状態にしている様子

### 2.3 実験結果および考察

#### (1)電気化学的手法による鉄筋腐食モニタリングによる鉄筋腐食の推測

乾燥・湿潤の繰返し環境下のセメントモルタル試験体の腐食電流値の経時変化を図 2.1、2.2 に示す。図中の破線は  $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  と  $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  であり  $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  以下は非腐食領域で、腐食が発生していないと考えられる。また、 $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  より大きく  $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  以下の領域は不動態皮膜が破壊され腐食が始まった可能性が高い領域である。 $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  以上の領域は、鉄筋の腐食が進行していると思われる領域である。乾燥・湿潤の繰返し環境下では、腐食の兆候が現れるのに長期間を要するが、高塩化物型のものは低塩化物型のものと比較して乾燥・湿潤の繰返しの初期より腐食電流値が全体的に大きくなる。また、高塩化物型のものは、140 日までの乾燥・湿潤の繰返し期間中に非腐食領域( $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ )と腐食領域( $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ )の間を変動している。これは、エコセメント中に含まれる塩化物によって不動態皮膜の破壊と不動態皮膜の再成が同時に発生していることを示唆している。さらに、高塩化物型の  $W/C=45\%$  のものが他のものよりも初期における腐食電流値が若干大きいのは、単位セメント量が多いために、内在する塩分量が増加したことによるものと思われる。その後、高塩化物型のものは、水セメント比に関係なく一旦非腐食領域に戻るが、暴露 1 年頃より  $W/C=55\%$  および  $65\%$  のものは腐食電流値が急激に増加しており、鉄筋腐食が始まった可能性が高い。それに対して、 $W/C=45\%$  のものは、緻密な組織のために鉄筋腐食の進行に必要な酸素、水分の供給が抑制されているので、暴露長期においても非腐食領域に留まっている。一方、低塩化物型のものは、内在する塩化物が鉄筋腐食の限界値以下であるために、暴露期間を通して腐食電流値の変動が見られるが、その値は  $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  以下と小さく、腐食の兆候はほとんど認められない<sup>2)</sup>。

次に自然電位の経時変化を図 2.3、2.4 に示す。図中の破線は、参照電極にカロメル電極を用いた場合の ASTM による鉄筋腐食の判定基準を示しており、 $-126\text{mV}$ 、 $-276\text{mV}$  である。 $-126\text{mV}$  よりも貴側は非腐食領域であり、 $-276\text{mV}$  よりも卑側は、腐食領域となっており、その中間の領域は腐食の不確定な領域となっている。腐食電流値と自然電位の傾向はおおむね一致しており、高塩化物型のものは、腐食電流値の測定結果と同様に 140 日間での乾湿繰返し期間中には自然電位の変動が見られ、暴露初期において  $W/C=45\%$  のものは他のものよりも卑側にある。その後、暴露開始 1 年頃から  $W/C=45\%$  のものは、非腐食領域に入り、 $W/C=55\%$  および  $65\%$  のものは、腐食領域に移行している。低塩化物型のものも腐食電流値と同様に高塩化物型のものよりいずれの試験体においても貴側の値を示しており、暴露期間を通してほとんどが非腐食領域または腐食の不確定な領域である。

図 2.5、2.6、2.7、2.8、2.9、2.10 に各試験体における交流インピーダンススペクトルの経時変化を示す。このグラフ上に描かれる半円の大きさにより腐食の進行状況が把握でき、半円の大きさが小さくなるに従い腐食が進行していることがわかっている。高

塩化物型 W/C=45%のものは、半円の大きさが暴露初期においていったん小さくなりその後また大きくなっている。これは、自然電位や分極抵抗の測定においてみられた内在塩分による不動態皮膜の破壊と再形成を表していると思われる。また、暴露後期においても半円の大きさが小さくならないことから鉄筋の腐食はそれほど進行していないと思われる。W/C=55%および65%のものは、暴露が進むにつれ半円が小さくなっており、鉄筋の腐食が進行しているとおもわれる。低塩化物型試験体においては、いずれの試験体においても暴露初期には、高塩化物型試験体よりも大きな円弧を示し、その後もほぼ直線に近いものとなっており、腐食がそれほど進行していないと思われる。暴露終了時の623日目において、W/C=55%,65%のものに明確な半円が見られ、その大きさから、水セメント比が大きくなるにしたがって、腐食が進行していると思われる。

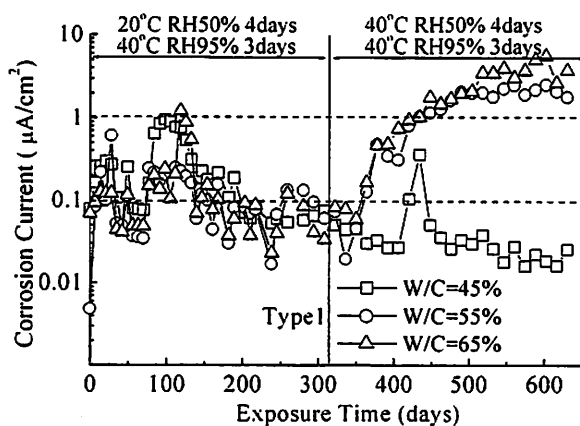


図 2.1 腐食電流値の経時変化(高塩化物型)

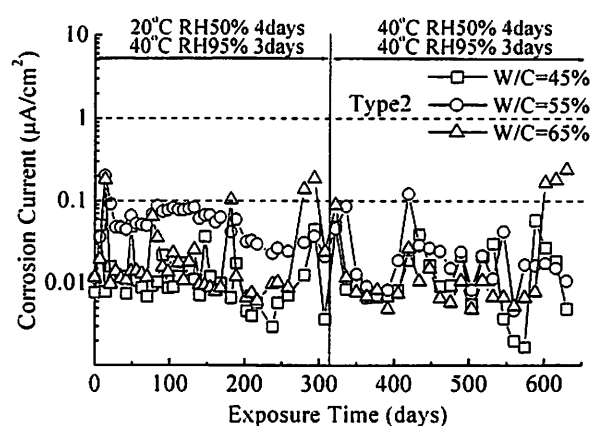


図 2.2 腐食電流値の経時変化(低塩化物型)

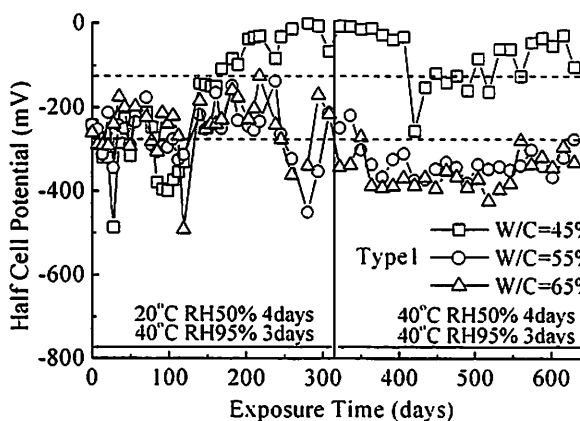


図 2.3 自然電位の経時変化(高塩化物型)

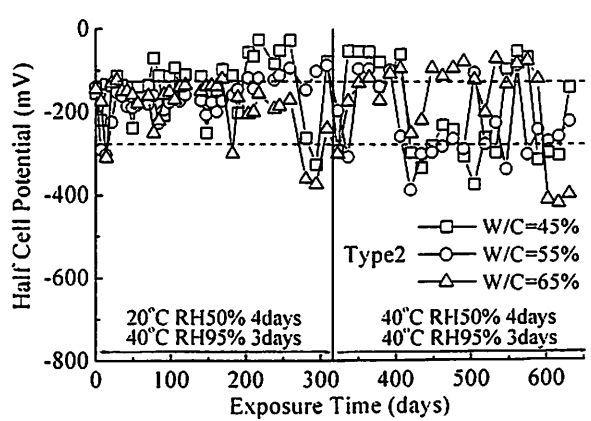


図 2.4 自然電位の経時変化(低塩化物型)

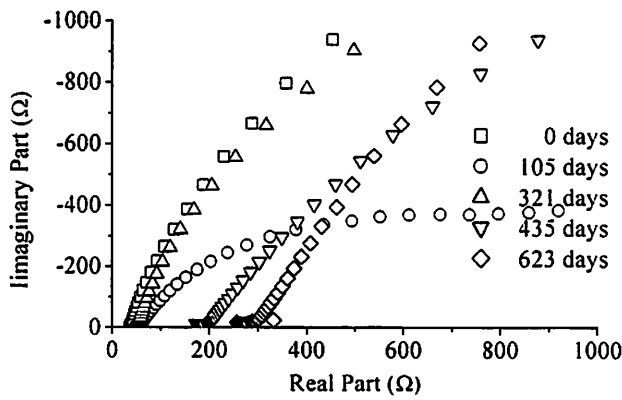


図 2.5 インピーダンススペクトルの経時変化  
(高塩化物型、W/C=45%)

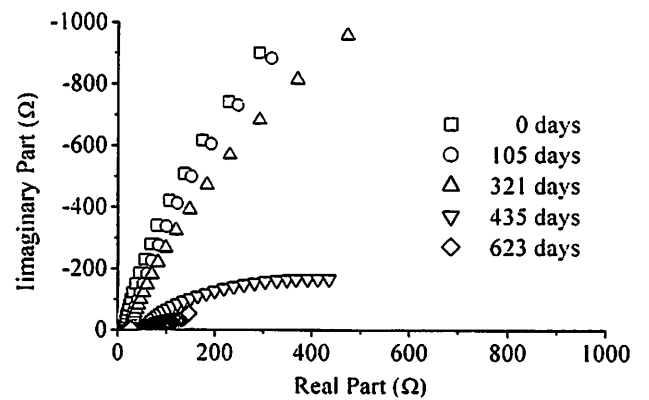


図 2.6 インピーダンススペクトルの経時変化  
(高塩化物型、W/C=55%)

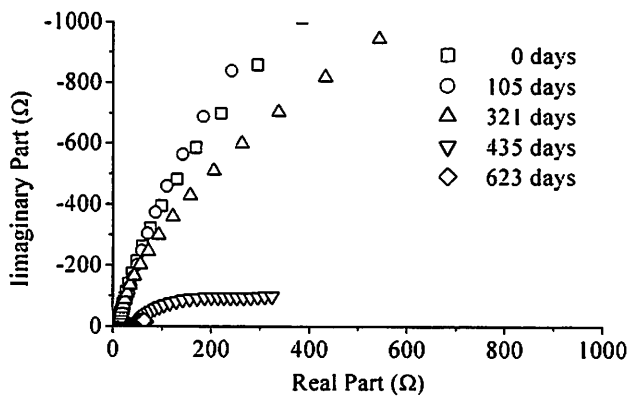


図 2.7 インピーダンススペクトルの経時変化  
(高塩化物型、W/C=65%)

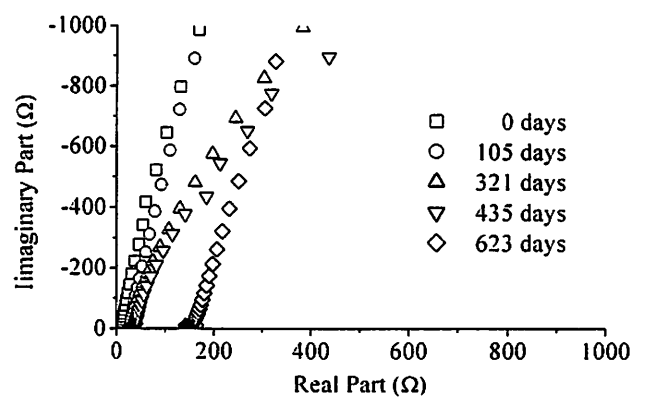


図 2.8 インピーダンススペクトルの経時変化  
(低塩化物型、W/C=45%)

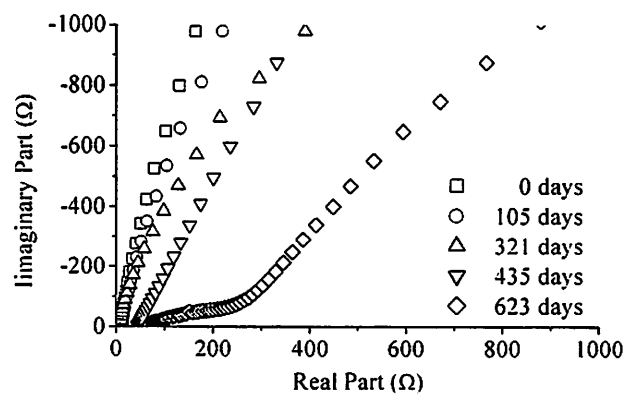


図 2.9 インピーダンススペクトルの経時変化  
(低塩化物型、W/C=55%)

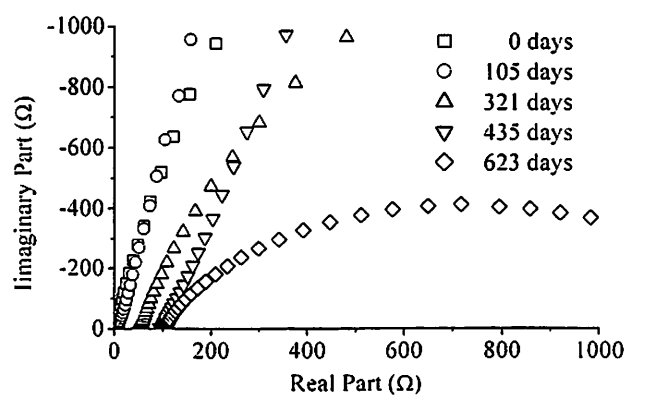


図 2.10 インピーダンススペクトルの経時変化  
(低塩化物型、W/C=65%)

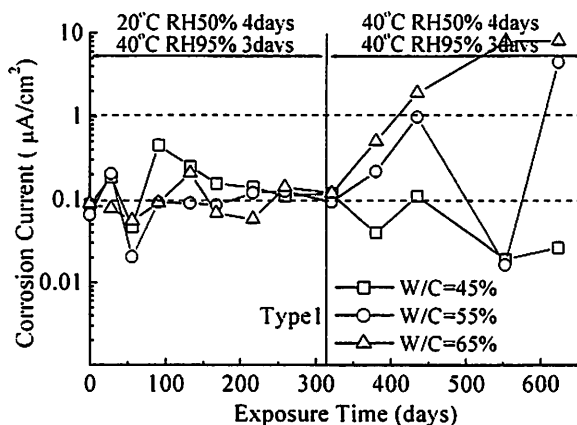


図 2.11 交流インピーダンス法から求めた腐食電流値の経時変化(高塩化物型)

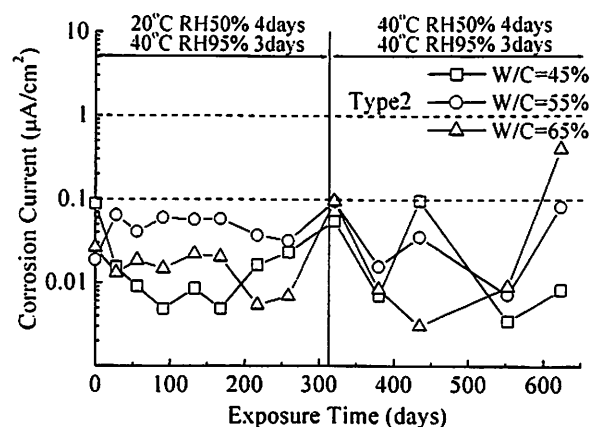


図 2.12 交流インピーダンス法から求めた腐食電流値の経時変化(低塩化物型)

## (2)分極抵抗法から求めた腐食電流値と交流インピーダンス法から求めた腐食電流値の関係

図 2.11、2.12 に交流インピーダンスから求めた腐食電流値の経時変化を示す。図 2.1、2.2 の分極抵抗法から求めた腐食電流値と比較すると両方法から求めた腐食電流値は同じ傾向を示すことがわかる。また、図 2.13 に両方法から求めた腐食電流値の関係を示したグラフを示す。交流インピーダンス法は、分極抵抗法よりも原理的に優れており、分極抵抗をより正確に測定でき

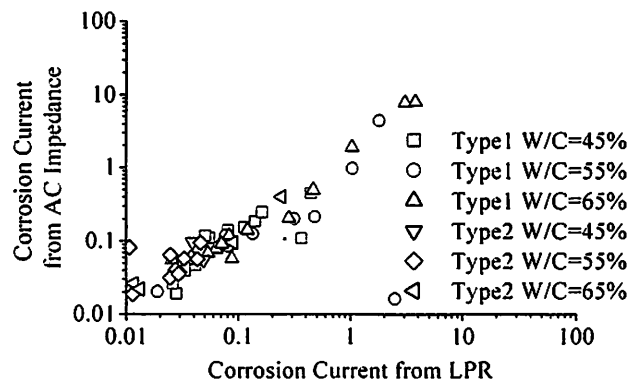


図 2.13 交流インピーダンス法から求めた腐食電流値と分極抵抗法から求めた腐食電流値の関係

るとされているが、測定機器が大掛かりなものになる、測定に長時間を必要するなどの欠点を有しているのに対し、分極抵抗法は簡易な機器で短時間で測定できるなどの長所を有しているが、コンクリートの含水率などの条件により誤差が大きくなるなどの欠点がある。右図から両方法には明らかな相関性が見られ、分極抵抗法からより正確な交流インピーダンス法による分極抵抗値を推測することが可能であることがわかる。

## (3)腐食面積と腐食減量

乾湿試験終了後の試験体の様子を写真 2.4、2.5 に示す。試験体から鉄筋をはつりだし(写真 2.6、2.7)、腐食面積と腐食減量を測定した結果を表 2.2、2.3 に示す。乾湿繰返し試験終了後、試験体表面では、高塩化物型試験体の W/C=55%、65%のものにひび割れが確認できた。表 2.2、2.3 から腐食面積、腐食減量ともに低塩化物型より高塩化



物型の方が大きくなっており、内在塩分量の相違により鉄筋の腐食が促進されることがわかる。また、高塩化物型、低塩化物型ともに、水セメント比が大きくなるにつれ大きくなっている。高塩化物型試験体において、単位セメント量をもっとも大きなW/C=45%のものが腐食面積、腐食減量ともにもっとも小さくなっているのは、組織の緻密さにより鉄筋腐食の進行に必要な酸素および水の供給が抑制されたためだと思われる。

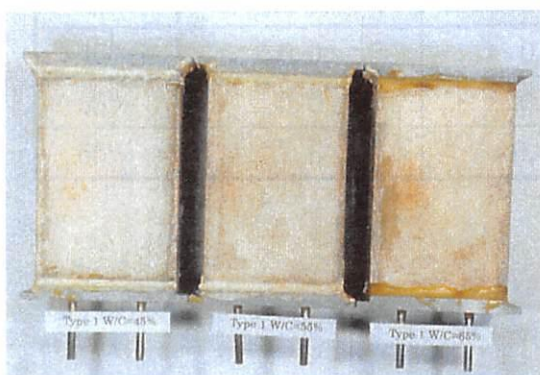


写真 2.4 乾湿繰返し試験終了後の  
試験体(高塩化物型)  
(左 : W/C=45%、中 : W/C=55%、右 : W/C=65%)

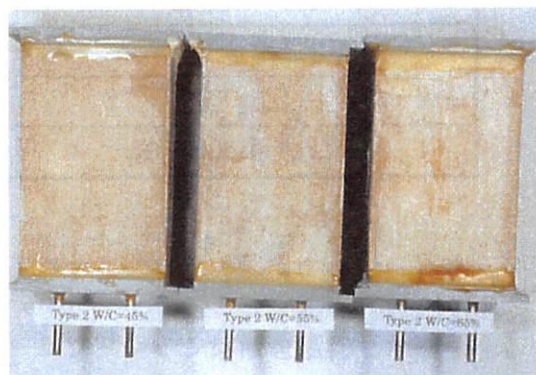


写真 2.5 乾湿繰返し試験終了後の  
試験体(高塩化物型)  
(左 : W/C=45%、中 : W/C=55%、右 : W/C=65%)

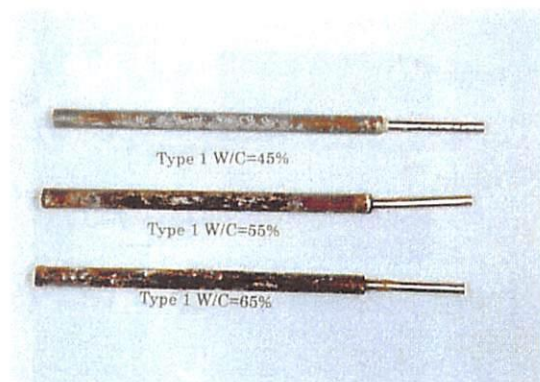


写真 2.6 鉄筋の腐食の様子(高塩化物型)  
(上 : W/C=45%、中 : W/C=55%、下 : W/C=65%)

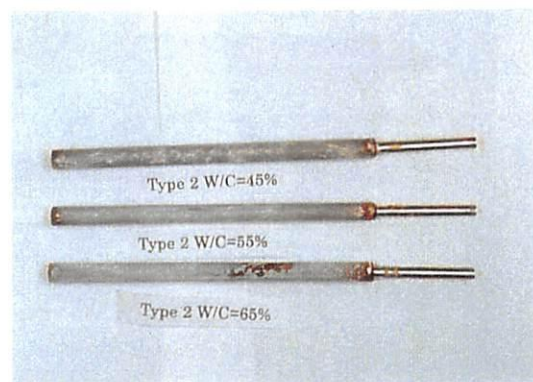


写真 2.7 鉄筋の腐食の様子(低塩化物型)  
(上 : W/C=45%、中 : W/C=55%、下 : W/C=65%)



表 2.2 高塩化物型試験体の腐食状況

W/C	腐食面積(%)	腐食減量値(%)	腐食の状況
45%	31.2	0.04	表面に軽微なに腐食
55%	69.1	0.79	孔食をともなう腐食
65%	84.5	1.29	孔食をともなう激しい腐食

表 2.3 低塩化物型試験体の腐食状況

W/C	腐食面積(%)	腐食減量値(%)	腐食の状況
45%	0.0	0.0	腐食なし
55%	0.0	0.0	腐食なし
65%	7.6	0.07	表面に軽微な腐食

#### (4)中性化の測定

乾湿試験終了後の試験体の割裂面に 1%フェノールフタレイン溶液を噴霧した様子を写真 2.8、2.9 に示す。また、その測定結果を図 2.14 に示す。図 2.14 から高塩化物型、低塩化物型ともに水セメント比が大きくなるにしたがって、中性化深さも大きくなっていることがわかる。これは、組織の緻密さと単位セメント量の違いによる水酸化カルシウム量の生成量の相違によるものと思われる。水セメント比 45%のものは、組織が緻密なため中性化は見られなかった。



写真 2.8 中性化の様子(高塩化物型)  
 (上 : W/C=45%、中 : W/C=55%  
 下 : W/C=65%)

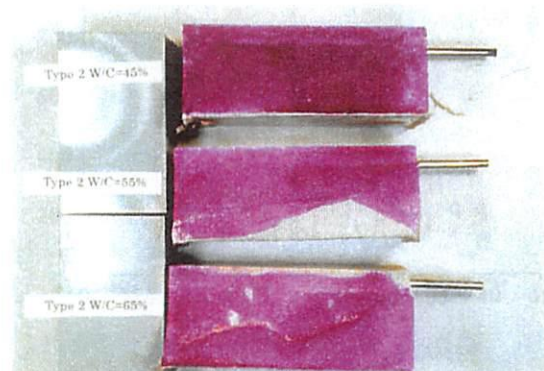


写真 2.9 中性化の様子(低塩化物型)  
 (上 : W/C=45%、中 : W/C=55%  
 下 : W/C=65%)

### (5) X線回折分析

図 2.15、2.16、2.17、2.18、2.19、2.20 に、試験終了後、各試験体における鉄筋周辺部分のモルタルの X 線回折分析図を示す。いずれの試験体においても、水酸化カルシウムのピークが見られ、鉄筋周辺には水酸化カルシウムが存在していたことがわかる。アルカリ環境下において不動態皮膜が破壊される要因として細孔溶液中の  $\text{Cl}^-/\text{OH}^-$  の値が  $\text{Cl}^-$  濃度とともに重要であると

され、その比が 0.6 以上になると鉄筋の腐食が開始されるとされている<sup>1)</sup>。鉄筋周りに水酸化物イオンが確認できるにもかかわらず、腐食が発生したことは、鉄筋周りに鉄筋腐食を生じさせるのに十分な塩化物イオンが存在していたと思われる。また、高塩化物型試験体においては、エトリンガイトの形成が認められる。これは、塩化物含有量の多いエコセメントは水和反応過程においてフリーデル氏塩を形成し、塩化物イオンを固定するが、フリーデル氏塩に  $\text{SO}_4^{2-}$  が供給されるとフリーデル氏塩が分解し、その後の反応でエトリンガイトが生成されるためと思われる。

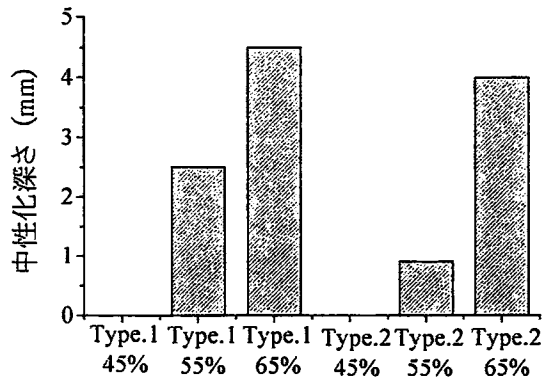


図 2.14 乾湿繰返し試験終了後における中性化深さの測定結果

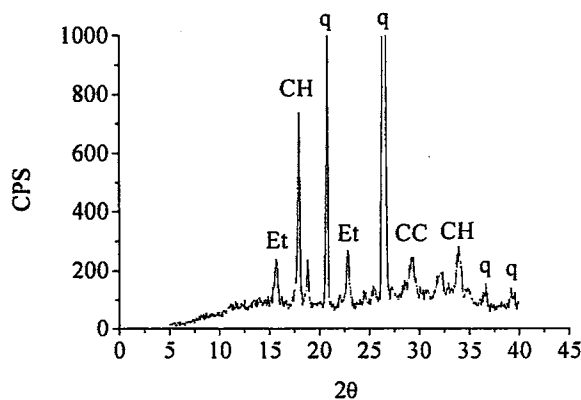


図 2.15 鉄筋周りモルタルの X 線回折図  
(高塩化物型、W/C=45%)

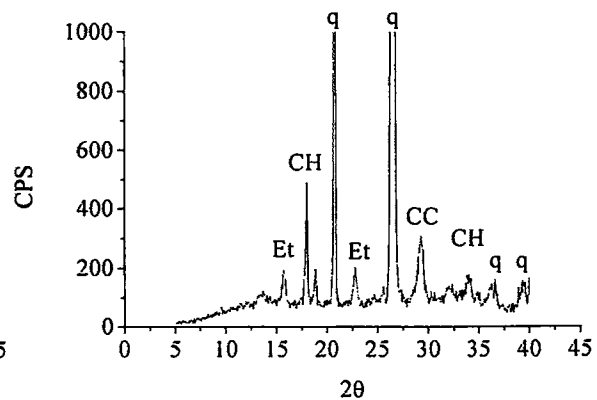


図 2.16 鉄筋周りモルタルの X 線回折図  
(高塩化物型、W/C=55%)

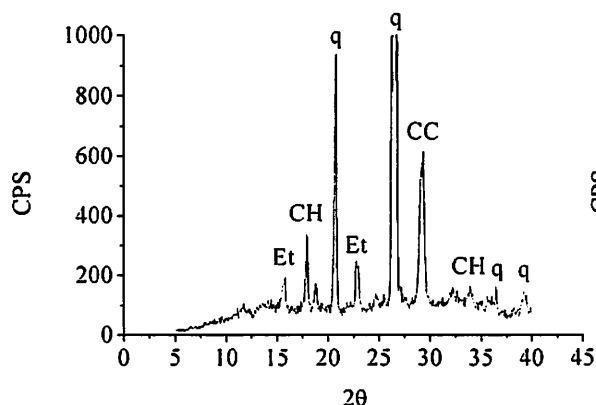


図 2.17 鉄筋周りモルタルの X 線回折図  
(高塩化物型、W/C=65%)

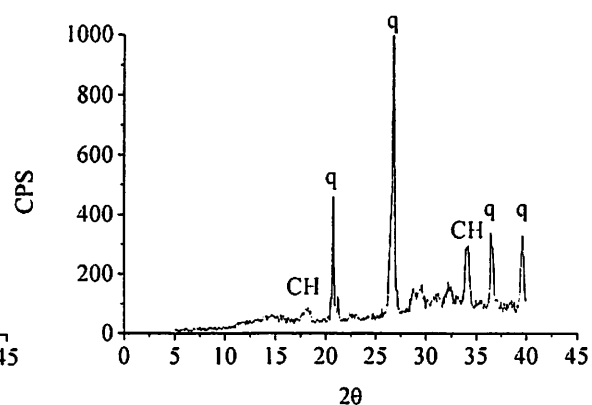


図 2.18 鉄筋周りモルタルの X 線回折図  
(低塩化物型、W/C=45%)

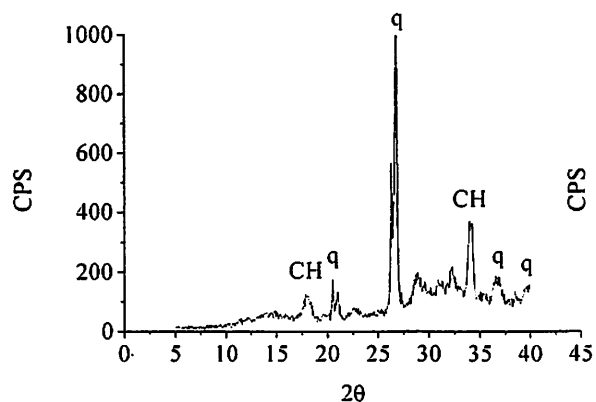


図 2.19 鉄筋周りモルタルの X 線回折図  
(低塩化物型、W/C=55%)

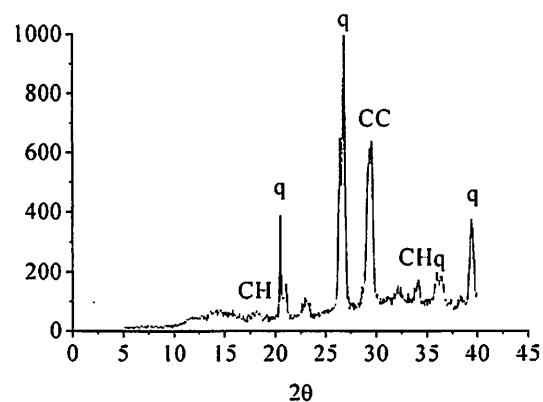


図 2.20 鉄筋周りモルタルの X 線回折図  
(低塩化物型、W/C=65%)

q :  $\text{SiO}_2$  CH :  $\text{Ca(OH)}_2$  CC :  $\text{CaCO}_3$  Et : Ettringite

#### (6) 示差走査熱分析

図 2.21、2.22 に、試験終了後、鉄筋周りのモルタル片における示差走査熱分析の結果を示す。高塩化物型試験体においては、いずれの試験体においてもエトリングイトおよび水酸化カルシウムのピークが見られるが、水セメントが 65% ものでは、炭酸カルシウムのピークが見られ乾湿繰返し期間中に鉄筋付近で中性化が進行していたと思われる。低塩化物型試験体においては、いずれの試験体においても、水酸化カルシウムのピークがあるが、水セメント比 65% のものは、炭酸カルシウムのピークがあり、それに対応して水酸化カルシウムのピークが小さくなっている。

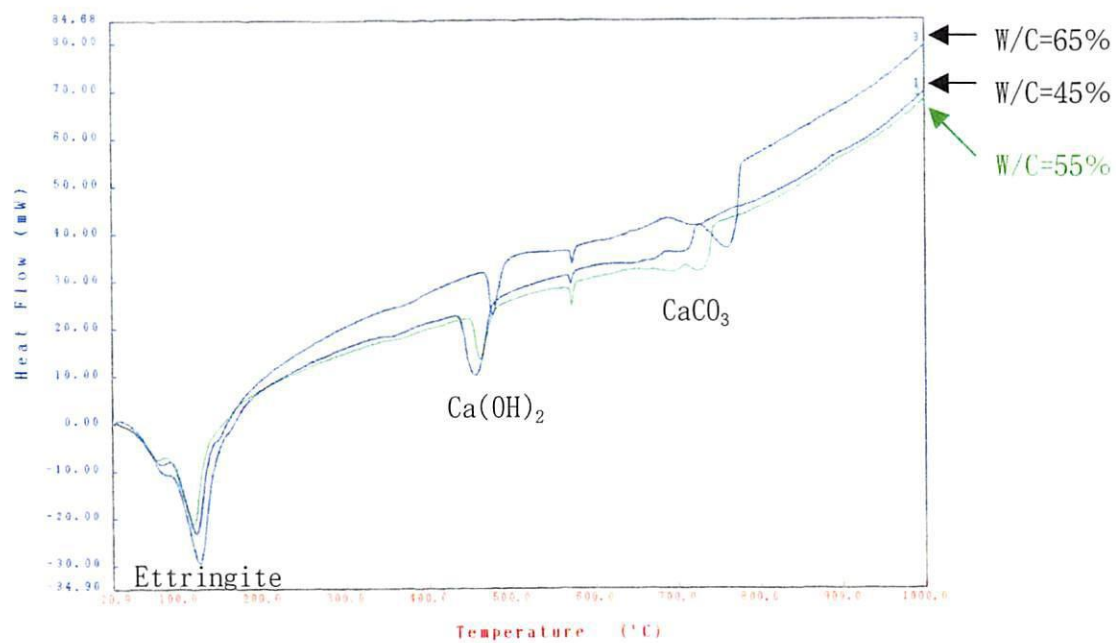


图 2.21 示差走査熱分析結果(高塩化物型)

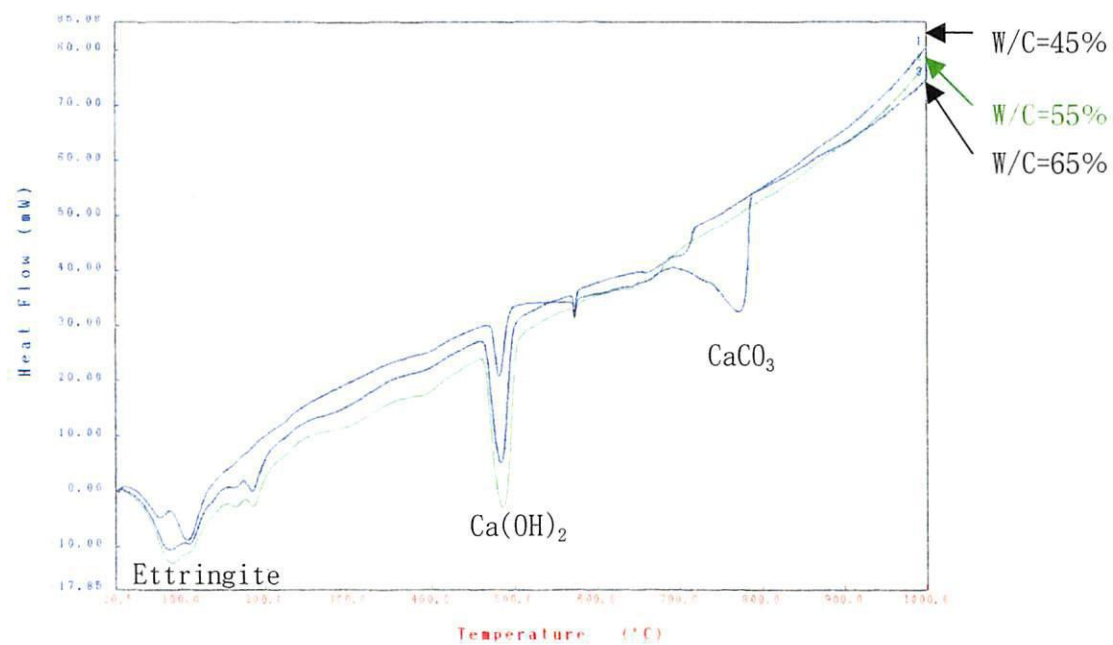


图 2.22 示差走査熱分析結果(低塩化物型)

## 2.4 結論

本章では含有塩分量の異なる2種類のエコセメントを使用して作製した鉄筋埋設モルタルを通常の鉄筋腐食環境下(乾燥・湿潤繰返し)に暴露し、鉄筋腐食の挙動を電気化学的手法により検討した。本章で得られた結果は以下に示すとおりである。

- (1)乾燥・湿潤の繰返し環境下では鉄筋腐食の兆候が現れるのに長期の期間を要するが、高塩化物型のものは低塩化物型のものと異なり、エコセメント中に含まれる塩化物の影響で通常の乾燥・湿潤の繰返し環境下でも鉄筋腐食が発生した。また、高塩化物型のものでも水セメント比を小さくした場合には鉄筋腐食の発生時期が遅延された。
- (2)乾燥・湿潤の繰返し環境下では、水セメント比が大きくなるにしたがい、中性化深さも大きくなることがわかった。
- (3)交流インピーダンス法により得られる円弧の大きさは鉄筋の腐食状況を正確に反映し、鉄筋腐食の判定には有効である。
- (4)交流インピーダンス法から得られる腐食電流値と分極抵抗法より得られる腐食電流値は相関性があり、分極抵抗法から交流インピーダンス法による腐食電流値の推測が可能である。

**【参考文献】**

- 1) 小林一輔, 小林豊治, 米澤敏男, 出頭圭三 : 鉄筋腐食の診断, 1993.
- 2) 鳥居和之他 : セメント・コンクリート論文集, No. 54, 2000.

## 第3章

# エコセメントを使用したモルタルの 中性化環境下における鉄筋腐食性状

- 3.1 はじめに
- 3.2 実験概要
- 3.3 実験結果および考察
- 3.4 結論

【参考文献】

### 3.1 はじめに

コンクリート中の空隙の液相は、セメントの水和反応で生成される水酸化カルシウムを主体とする水酸化物により高アルカリ環境(pH=12~13)に保持されているため、コンクリート中の鉄筋は表面に不動態皮膜(緻密な酸化物[ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O]の薄膜)を形成し、腐食しないといわれている。しかし、コンクリートが周辺的环境条件により中性化されると鉄筋の不動態皮膜は破壊され鉄筋腐食が発生する。また、コンクリート中に含まれる塩化物の一部は、セメント水和物中に取り込まれてフリーデル氏塩(3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·CaCl<sub>2</sub>·10H<sub>2</sub>O)を形成し、鉄筋腐食には関与しない塩となる。しかし、フリーデル氏塩は中性化により分解され鉄筋の腐食に関与する可溶性の塩化物が溶出し、鉄筋の腐食を発生、加速させることが考えられる<sup>1)</sup>。

このようなことから、本章においては、エコセメントを使用して作製したモルタルを促進中性化させ中性化と内在塩分の複合劣化による鉄筋腐食の挙動を電気化学的手法により検討する。



### 3.2 実験概要

#### 3.2.1 使用材料

セメントとしては、普通ポルトランドセメント(OPC)、高塩化物型エコセメント(Type. 1)および低塩化物型エコセメント(Type. 2)を用いた。細骨材としては、セメント強さ試験用標準砂(ISO 679 準拠)を用いた。凝結遅延剤として、クエン酸を用いた。

#### 3.2.2 試験体の配合

モルタルの水セメント比は 45%、55%および 65%の 3 種類であり、JIS R5201-97 に従って作製した。高塩化物型のは凝結時間を調整するために、所定量の凝結遅延剤を添加した。モルタルの配合を 表 3.1 に示す。本試験で使用した試験体の配合を表に示す。

#### 3.2.3 試験体の作成

鉄筋埋設モルタル試験体は、写真 3.1 に示すような 160mm×100mm×60mm の平板であり、鉄筋(φ10mm のみがき丸鋼)およびステンレス丸鋼(対極)をかぶりが 10mm となるように配置し、暴露面 1 面を除いてすべてエポキシ樹脂で被覆した。また、鉄筋埋設試験体とは別に、中性化深さ測定用試験体として表 3.1 の配合で 20mm×20mm×160mm の角柱試験体を作成した。両試験体は、打設後 7 日間、温度 20℃の恒温室内で湿布養生を行った後、暴露試験に供した。



写真 3.1 試験体の概要

表 3.1 試験体の配合(kg/m<sup>3</sup>)

	W/C	水	セメント	細骨材	遅延剤	塩分含有量
OPC	45%	293	651	1302	—	0.52
	55%	336	611	1222	—	0.49
	65%	374	576	1152	—	0.46
Type 1	45%	293	651	1302	4.56	5.21
	55%	336	611	1222	2.44	4.89
	65%	374	576	1152	1.73	4.61
Type 2	45%	293	651	1302	—	0.52
	55%	336	611	1222	—	0.49
	65%	374	576	1152	—	0.46

### 3.2.4 実験方法

#### (1)実験条件

鉄筋腐食促進試験は、養生後、CO<sub>2</sub>濃度 5%(温度 20℃、相対湿度 50%)の環境下に 8 週間放置し、試験体を中性化させた。それ以降は、4 日間の乾燥(温度 40℃、湿度 50%)と 3 日間の湿潤(温度 40℃、湿度 95%)を 1 サイクルとする乾燥・湿潤の繰返しを継続した。

#### (2)自然電位および分極抵抗の測定

測定用端子として鉄筋およびステンレス棒の端部に取り付けたステンレス端子を用いた。参照電極として、飽和塩化カリウム溶液を用いた飽和カロメル電極を使用した。供試体の端子を測定器に接続し、供試体浸透面の鉄筋上の中央点に飽和塩化カリウム溶液に浸したフェルトを置き、その上に参照電極を接触させた(写真 3.2)。1 分間自然電位を測定し 5 秒間初期状態を保持した後、分極抵抗を測定した。分極抵抗の走査速度は 1 分間に 10mV であり、±20mV に分極させた。対極として供試体内に配置したステンレス棒を用いた。中性化促進期間中は、暴露開始から、1、2、4、8 週にて自然電位および分極抵抗値の測定を行った。乾湿繰返し期間中には 2 週間ごとに自然電位および分極抵抗の測定を行った。測定後は、飽和カリウム溶液が供試体内に影響を与えないように蒸留水で供試体表面を洗い流し、再びサイクルを開始させる。

#### (3)交流インピーダンス特性値の測定

交流インピーダンス特性値の測定には、上記(2)で用いた機器と同じものを用い、配線も写真 3.2 と同様である。測定条件は、本測定開始まで 100 秒間の安定化のための測定とその初期電位を保持するための 5 秒間をおいた後、10kHz～5mHz まで AC 振幅 10mV で本測定をした。測定後は上記(2)と同様、飽和カリウム溶液が供試体内に影響を与えないように蒸留水で洗い流した。

#### (4)中性化深さの測定

試験終了後、試験体を割裂し、その割裂面へ 1%フェノールフタレイン溶液を噴霧することにより中性化の深さを測定した。

#### (5)腐食面積率の測定

埋設した鉄筋をコンクリート供試体から取り出し、鉄筋表面に付着したコンクリート片を丁寧に除去した後、OHP 用フィルムを鉄筋周りに巻きつけ、腐食している部分を油性ペンにてトレースし、画像解析機により面積を測定した。

#### (6)腐食減量の測定

日本コンクリート工学協会「コンクリート中の鋼材の腐食評価方法」に従い、鉄筋を10%クエン酸アンモニウム溶液に24時間、温度60℃の条件にて浸漬した後、重量を測り、暴露前の鉄筋重量に対する減量値を算出した。

#### (7)X線回折分析

各試験体の鉄筋周り部分のモルタルを乳鉢にて粉碎し、150  $\mu\text{m}$  のふるいにかけてものを用いた。測定条件を以下に示す。

##### X線管球

ターゲット:Cu      管電圧:40kV      管電流:20mA

##### スリット

発散スリット:1 deg      空気散乱防止スリット:1 deg

検出スリット:1 mm

##### 測定

ゴニオメーター駆動軸:  $\theta - 2\theta$       測定角度範囲:5° ~40°

スキャンモード:連続スキャン      走査速度:2deg/min

積分時間:1.0s      フルスケール:1.0kcps

#### (8)示差走査熱分析

各試験体の鉄筋周り部分のモルタル片を乳鉢にて150  $\mu\text{m}$  以下にしたものを用いて、示差走査熱量計(略号 DSC)を利用して、DSC 曲線を得た。測定条件は以下に示すとおりである。

試料容器:白金パン

雰囲気:空気

標準試料:アルミナ粉末

試料重量:42mg

昇温速度:10K/min

測定温度:25℃(室温)~1000℃

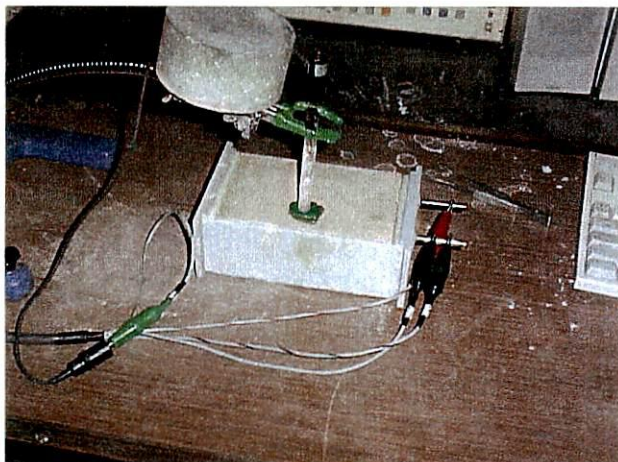


写真 3.2 電気化学的手法による測定の様子



### 3.3 実験結果

#### (1) 中性化深さの測定結果

写真 3.3、3.4、3.5 に試験終了後鉄筋埋設モルタル試験体の割裂面へ、フェノールフタレイン溶液を噴霧した様子を示す。また、図 3.1 に角柱試験体による中性化促進 56 日目の中性化深さの測定結果を示す。エコセメント試験体と OPC 試験体を比較すると、エコセメント試験体の方が大きくなる傾向が見られる。これは、エコセメントは、水和反応過程で生成される水酸化カルシウム量が少ないため<sup>2)</sup>だと思われる。また、エコセメント試験体においては、水セメント比が大きくなるにつれて中性化の速度も大きくなっている。これは組織の緻密さの相違によるものである。

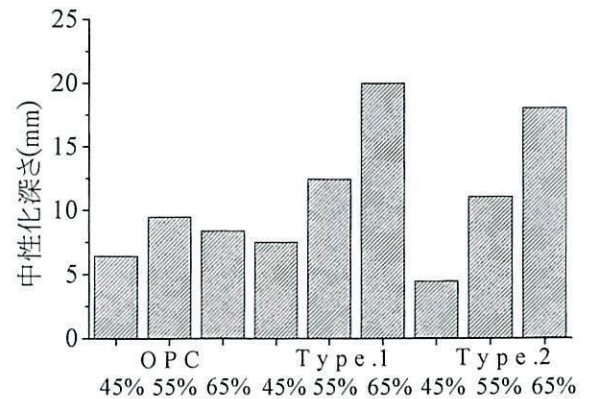


図 3.1 中性化促進終了後の  
中性化深さ(56 日目)

#### (2) 電気化学的手法による鉄筋腐食モニタリングによる鉄筋腐食の推測

図 3.2、3.3 に中性化試験体の腐食電流値の経時変化を示す。図中の破線は  $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  と  $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  であり  $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  以下は非腐食領域で、腐食が発生していないと考えられ

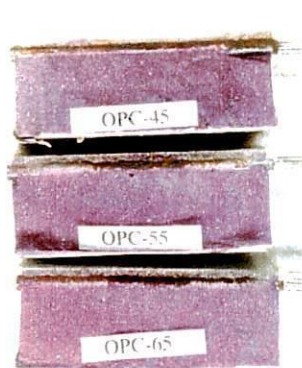


写真 3.3 中性化の様子  
(OPC)  
(上 : W/C=45%)  
(中 : W/C=55%)  
(下 : W/C=65%)

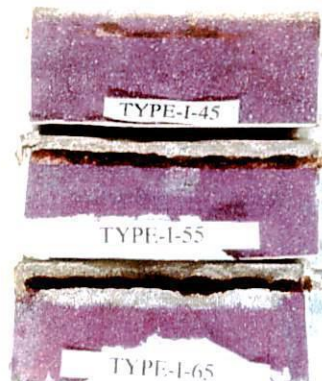


写真 3.4 中性化の様子  
(高塩化物型)  
(上 : W/C=45%)  
(中 : W/C=55%)  
(下 : W/C=65%)



写真 3.5 中性化の様子  
(低塩化物型)  
(上 : W/C=45%)  
(中 : W/C=55%)  
(下 : W/C=65%)

る。また、 $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  より大きく  $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  以下の領域は不動態皮膜が破壊され腐食が始まった可能性が高い領域である。 $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  以上の領域は、鉄筋の腐食が進行していると思われる領域である。高塩化物型試験体については、いずれの試験体においても中性化が進行するにつれ腐食電流値が大きくなり、その後、乾湿繰返し期間に入り暴露から 150 日までは、若干減少する傾向が見られ、それ以降は、 $W/C=45\%$  のものについては、値の変動はあるものの 150 日以降も減少する傾向が見られる。これは、緻密な組織により水分や酸素の供給が抑制されているためと思われる。 $W/C=65\%$  のものについては、150 日以降、腐食電流値が大きくなっており、鉄筋の腐食が進んでいると思われる。低塩化物型試験体については、いずれの試験体においても中性化が進行するにつれ腐食電流値が大きくなり、全期間を通して水セメント比が大きくなるのに従い、腐食電流値も大きくなっている。また、 $W/C=55\%$ 、 $65\%$  のものは、 $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  を超える値を示しており腐食が発生している可能性が高い。 $W/C=45\%$  のものについては、組織が緻密なために中性化期間中には中性化が鉄筋まで達せず不動態皮膜がはかされなかったこと、また、乾湿期間中には、鉄筋腐食の進行に必要な酸素や水の供給が抑制されたことにより、他のすべての試験体よりも小さな値を示していると思われる。また、前章の乾湿試験体と比較すると、ほとんどの試験体において、乾湿試験体よりも中性化試験体の方が大きな値を示しており、中性化を伴うことで鉄筋腐食が促進されている可能性があることがわかる。

次に、図 3.4、3.5 に自然電位の経時変化を示す。図中の破線は、参照電極にカロメル電極を用いた場合の ASTM による鉄筋腐食の判定基準を示しており、 $-126\text{mV}$ 、 $-276\text{mV}$  である。 $-126\text{mV}$  よりも貴側は非腐食領域であり、 $-276\text{mV}$  よりも卑側は、腐食領域となっており、その中間の領域は腐食の不確定な領域となっている。腐食電流値と自然電位の傾向はおおむね一致しているが、高塩化物型試験体において、 $W/C=55\%$  のものが腐食電流値は値が大きく変動しているのに対して、自然電位の経時変化では値の大きな変動が見られない。それ以外のものについては、 $W/C=45\%$  のものは、腐食領域と腐食の不確定な領域を変動している。 $W/C=65\%$  のものについては、中性化期間中に卑側に移行した後乾湿繰返し期間を通して腐食領域にあることから腐食が進行していると思われる。低塩

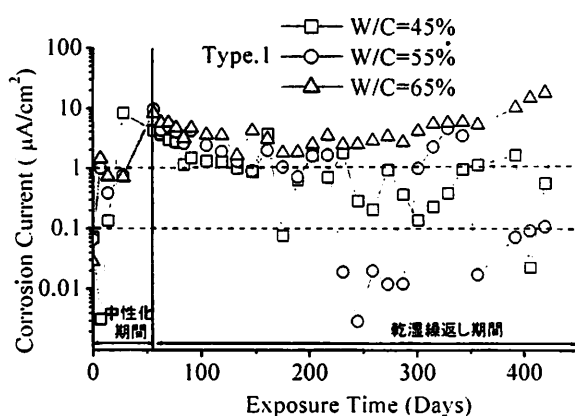


図 3.2 腐食電流値の経時変化(高塩化物型)

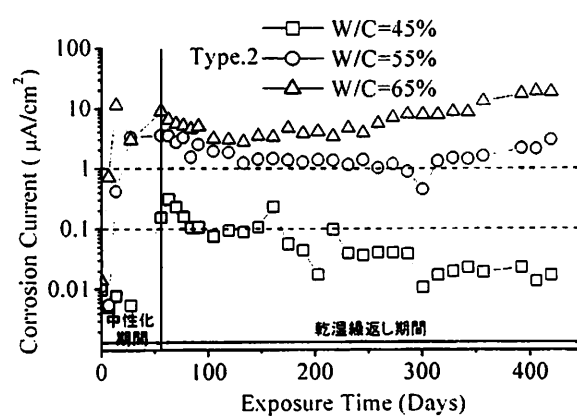


図 3.3 腐食電流値の経時変化(低塩化物型)

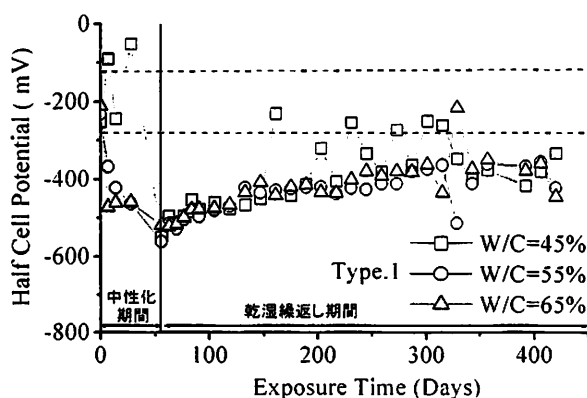


図 3.4 腐食電流値の経時変化(高塩化物型)

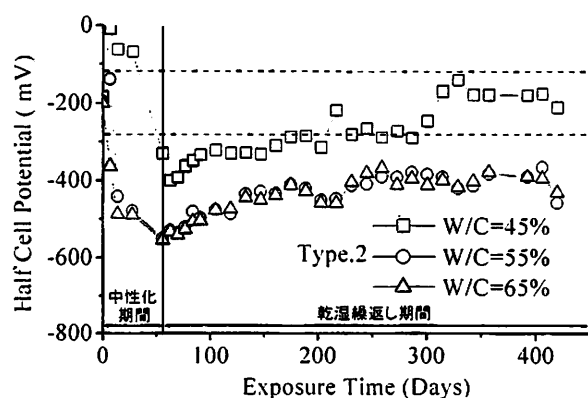


図 3.5 腐食電流値の経時変化(低塩化物型)

化物型試験体においては、いずれの試験体においても、腐食電流値と同様の傾向を示している。いずれの試験体も中性化期間中に卑側に移行し、乾湿繰返し期間中には、W/C=45%のものは貴側へと移行し腐食の不確定な領域となっている。また、W/C=55%および 65%のものは、乾湿繰返し期間を通して腐食領域にあり、腐食が進行していると思われる。

次に図 3.6、3.7、3.8、3.9、3.10、3.11 に各試験体における交流インピーダンススペクトルの経時変化を示す。このグラフ上に描かれる半円の大きさにより腐食の進行状況が把握でき、半円の大きさが小さくなるに従い腐食が進行していることがわかっている。高塩化物型試験体については、暴露開始から 157 日目までは円弧が大きくなる傾向が見られ、それ以降は小さくなっている。W/C=55%のものは、暴露期間が経つにつれて円弧の大きさが大きくなる傾向が見られ、W/C=65%のものについては、暴露期間が経つにつれ円弧の大きさが徐々に大きくなった後、小さくなっており、腐食電流値の測定結果と同様の傾向を示していることがわかる。低塩化物型試験体においては、W/C=45%のものは、暴露期間を通して大きな円弧を示し、W/C=55%および 65%のものは、暴露期間が経つにつれて円弧が小さくなり腐食が進行していることがわかる。また、水セメント比が大きくなるにしたがって円弧の大きさも小さくなっており、腐食電流値の測定結果とも同じ傾向を示している。

### (3)分極抵抗法から求めた腐食電流値と交流インピーダンス法から求めた腐食電流値の関係

図 3.12、3.13 に交流インピーダンスから求めた腐食電流値の経時変化を示す。図 3.2、3.3 の分極抵抗法から求めた腐食電流値と比較すると両方法から求めた腐食電流値は同じ傾向を示すことがわかる。また、図 3.14 に両方法から求めた腐食電流値の関係を示したグラフを示す。交流インピーダンス法は、分極抵抗法よりも原理的に優れており、分極抵抗をより正確に測定できるとされているが、測定機器が大掛かりなものになる、

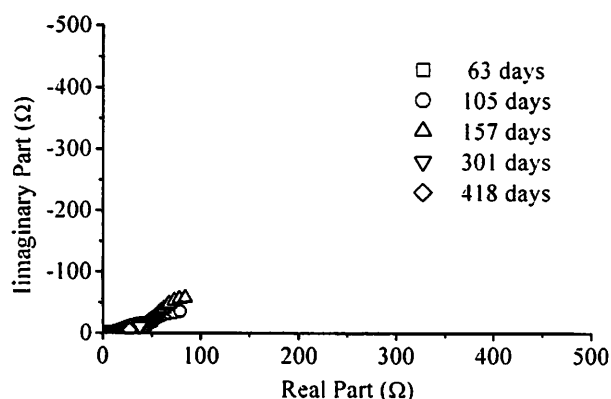


図 3.6 インピーダンススペクトルの経時変化  
(高塩化物型、W/C=45%)

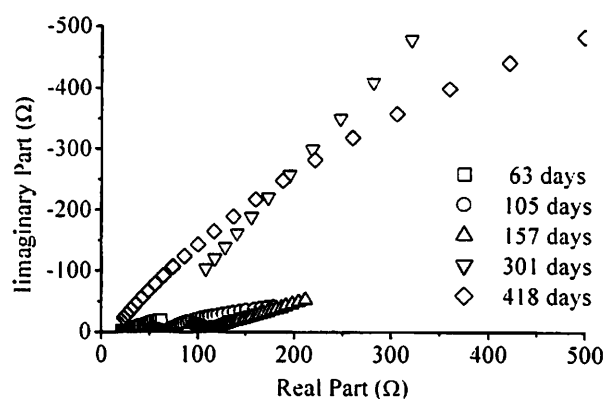


図 3.7 インピーダンススペクトルの経時変化  
(高塩化物型、W/C=55%)

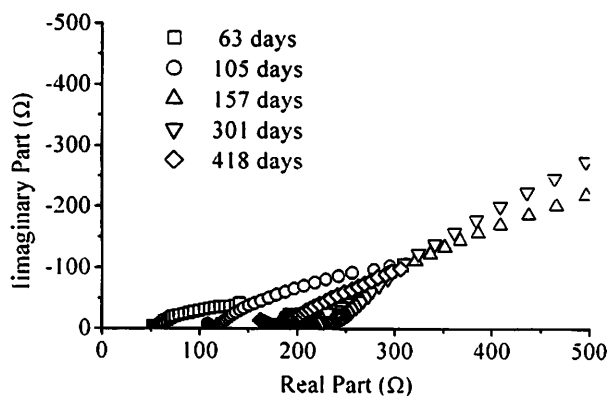


図 3.8 インピーダンススペクトルの経時変化  
(高塩化物型、W/C=65%)

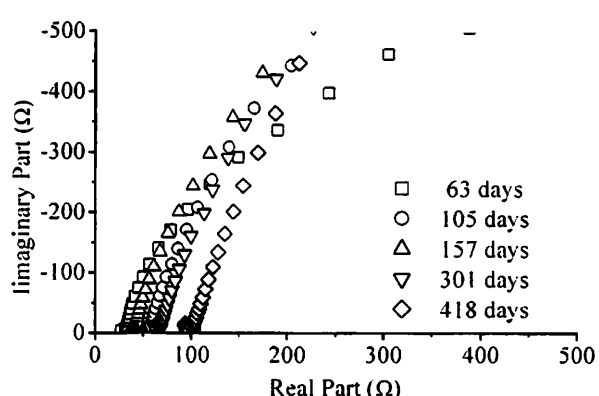


図 3.9 インピーダンススペクトルの経時変化  
(低塩化物型、W/C=45%)

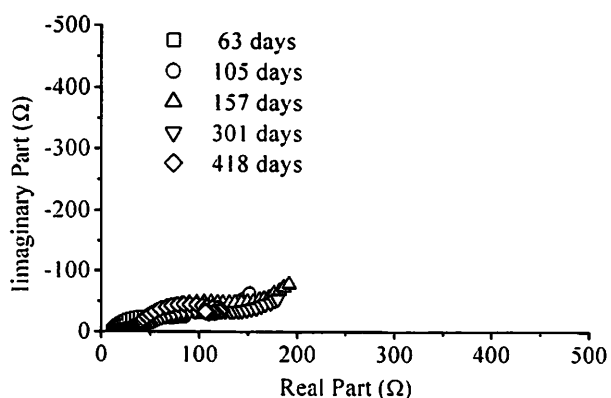


図 3.10 インピーダンススペクトルの経時変化  
(低塩化物型、W/C=55%)

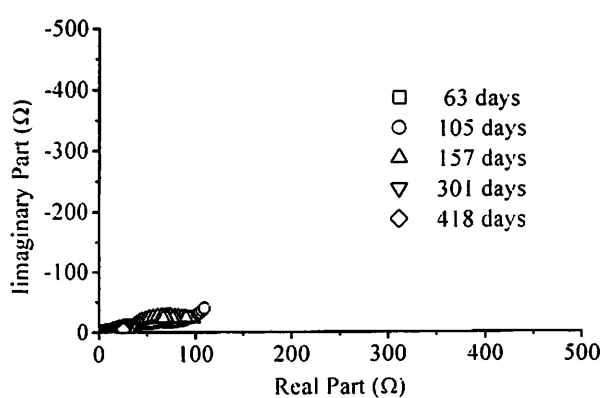


図 3.11 インピーダンススペクトルの経時変化  
(低塩化物型、W/C=65%)

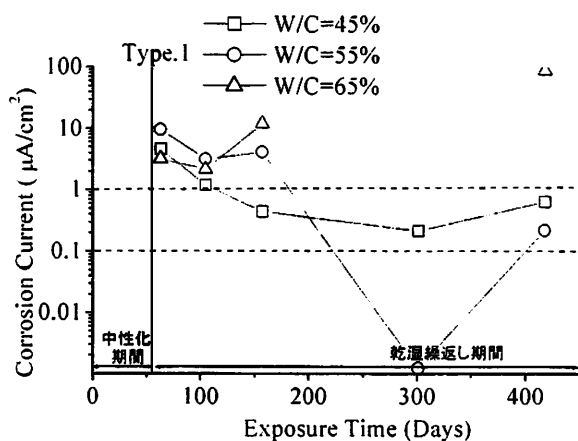


図 3.12 交流インピーダンス法から求めた腐食電流値の経時変化(高塩化物型)

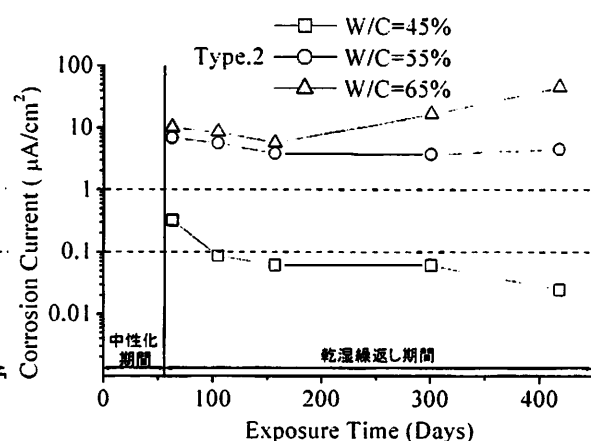


図 3.13 交流インピーダンス法から求めた腐食電流値の経時変化(低塩化物型)

測定に長時間を必要するなどの欠点を有しているのに対し、分極抵抗法は簡易な機器で短時間で測定できるなどの長所を有しているが、コンクリートの含水率などの条件により誤差が大きくなるなどの欠点がある。この図から両方法には明らかな相関性が見られ、分極抵抗法からより正確な交流インピーダンス法による分極抵抗値を推測することが可能であることがわかる。

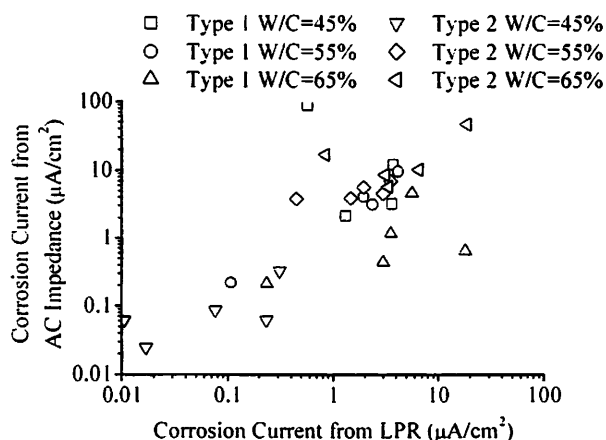


図 3.14 交流インピーダンス法から求めた腐食電流値と分極抵抗法から求めた腐食電流値の関係

#### (4) 腐食面積と腐食減量

写真 3.6、3.7 に試験終了時における試験体の状態を示す。低塩化物型試験体 W/C=45%

を除くものすべてにひびわれが確認できた。また、写真 3.8、3.9 に試験体を割裂した様子を示す。表 3.2、3.3 に試験終了後試験体から鉄筋をはつりだし、腐食面積と腐食減量を測定した結果を示す。高塩化物型試験体においては、いずれの試験体においてもほぼ全面に腐食が発生し、水セメント比が大きくなるにしたがい孔食を伴う激しい腐食となっていた。腐食減量については、水セメント比が大きくなるのにしたがって、大きくなっている。低塩化物試験体では、水セメントが大きくなるにつれ、腐食面積、腐食減量ともにおおきくなることがわかった。また、高塩化物型と低塩化物型を比較すると、低塩化物型の方が腐食面積が小さくなる傾向が見られ、内在塩分量の違いにより鉄筋腐食の進行に影響があったと思われる。前章の乾湿試験体と測定結果を比較すると、すべての試験体において中性化試験体の方が大きくなっていることから、エコセメントモルタルでは、中性化を伴うことにより腐食が促進されることがわかった。



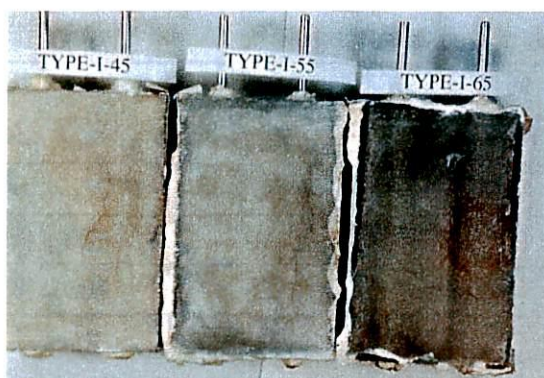


写真 3.6 試験終了後の試験体の様子  
(高塩化物型)

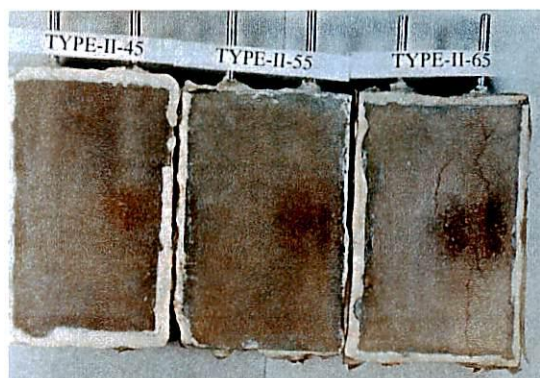


写真 3.7 試験終了後の試験体の様子  
(低塩化物型)

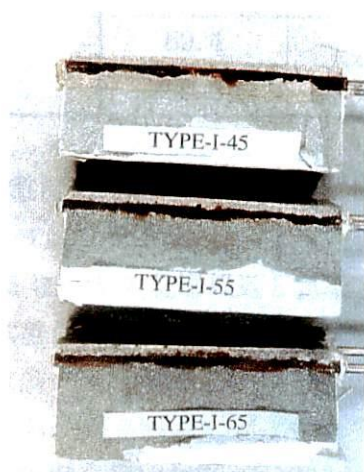


写真 3.8 試験体を割裂した様子  
(高塩化物型)

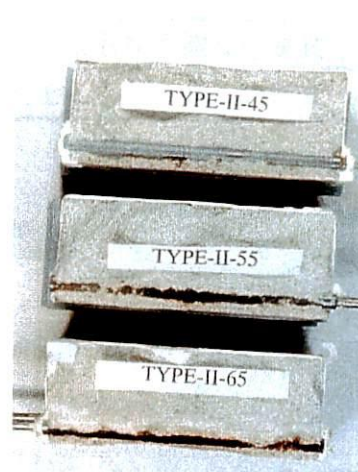


写真 3.9 試験体を割裂した様子  
(低塩化物型)

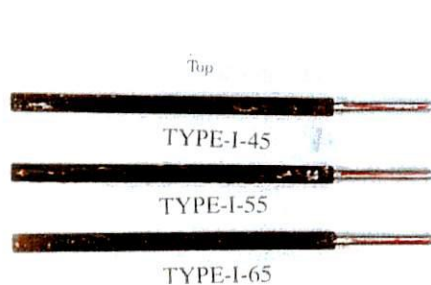


写真 3.10 鉄筋の腐食の状態  
(高塩化物型)

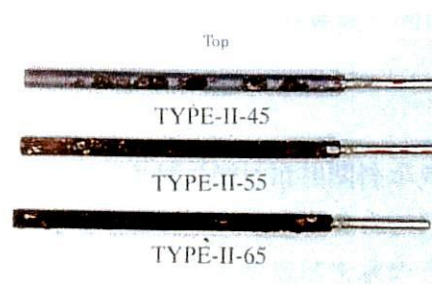


写真 3.11 鉄筋の腐食の状態  
(低塩化物型)

表 3.2 腐食面積と腐食減量値(高塩化物型)

W/C	腐食面積 (%)	腐食減量値 (%)	腐食の形態
45%	100.0	1.3	全面に腐食
55%	97.3	2.2	孔食をともなう激しい腐食
65%	98.3	2.9	孔食をともなう激しい腐食

表 3.3 腐食面積と腐食減量値(低塩化物型)

W/C	腐食面積 (%)	腐食減量値 (%)	腐食の形態
45%	15.9	0.6	まばらに腐食
55%	69.4	1.4	孔食をともなう激しい腐食
65%	88.8	3.1	孔食をともなう激しい腐食

(5) 腐食電流値から求めた腐食減量と実際の腐食減量の関係

図 3.15 に前章の乾湿繰返し試験とこの章の中性化試験体の腐食電流値から求めた腐食減量値と実際の腐食減量値の関係を示す。腐食電流値からの腐食減量の算出には下式のファラデーの法則を用いた<sup>3)</sup>。

$$m = \frac{MIt}{zF}$$

m : 腐食減量値(g)                      M : 原子量(Fe=56)

I : 腐食電流値(A)      t : 時間(second)

z : 定数(=2)

F : ファラデー定数(=96500 A・s)

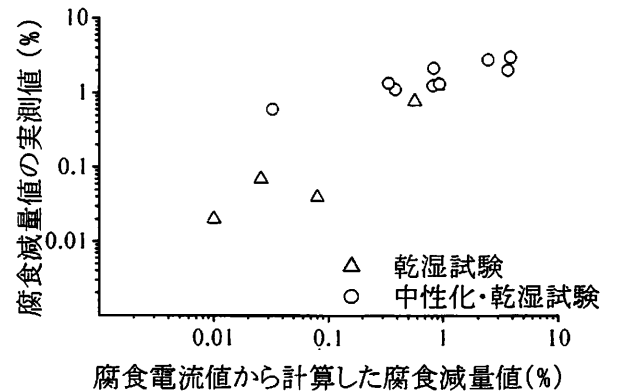


図 3.15 腐食電流値から求めた腐食減量値と実際の腐食減量値の関係

この図から、腐食電流値から求めた腐食減量値と実際の腐食減量値の間には相関性が見られ、腐食電流値の測定結果が実際の腐食と対応していることが確認できた。また、両値の間に引かれる直線の傾きが1に近いことから、分極抵抗値から腐食電流値を求める際に使用した定数(=26mV)が妥当な値であることが確認できた。

#### (6) X 線回折分析

図 3.16、3.17、3.18、3.19、3.20、3.21 に、試験終了時における鉄筋埋設試験体における鉄筋周辺部の X 線回折図を示す。鉄筋周辺部においては、中性化が鉄筋まで達していなかった低塩化物型の W/C=45% のもの以外は、炭酸カルシウムのピークが見られ、鉄筋の周りが中性化していたことがわかる。普通ポルトランドセメント試験体においては、すべての試験体において水酸化カルシウムのピークが見られるが、これは、中性化終了後、乾湿繰り返し期間中において水分の移動に伴い、非中性化領域から中性化領域へ水酸化物イオンが移動したためと思われる。高塩化物型試験体については、W/C=45% のものには、水酸化カルシウムのピークが見られるが、試験終了後の鉄筋の観察では、鉄筋の全面に腐食が発生していたことから、不動態皮膜の再形成には不十分なものであったと思われる。また、W/C=55%、および 65% のものは、水酸化物カルシウムのピークが見られず、鉄筋の周りが完全に中性化しており、外部からの水分と酸素の供給により水セメント比が大きなものほど腐食減量が大きくなっている。低塩化物試験体においては、W/C=45% のものは、炭酸カルシウムのピークがなく、水酸化カルシウムのピークが見られることから、鉄筋の周りでは中性化していなかったことが確認できる。そのため、腐食面積率、腐食減量ともに、すべての試験体よりも小さくなっていると思われる。W/C=55% および 65% のものは、水セメント比が大きくなるにしたがい、炭酸カルシウムのピークが大きくなり、中性化が進行していたと思われる。

次に、図 3.22、3.23、3.24、3.25、3.26、3.27 に試験終了時における鉄筋埋設試験体における非中性化部の X 線回折図を示す。非中性化領域については、すべての試験体において水酸化カルシウムのピークが見られ、高塩化物型試験体については、エトリンガイト、低塩化物型試験体では、モノサルフェートのピークが見られる。これは、高塩化物型エコセメントは、 $\text{SO}_3$  の含有量が多いためにエトリンガイトが生成され、 $\text{SO}_3$  の少ない低塩化物型エコセメントでは、モノサルフェートが生成されたと思われる。

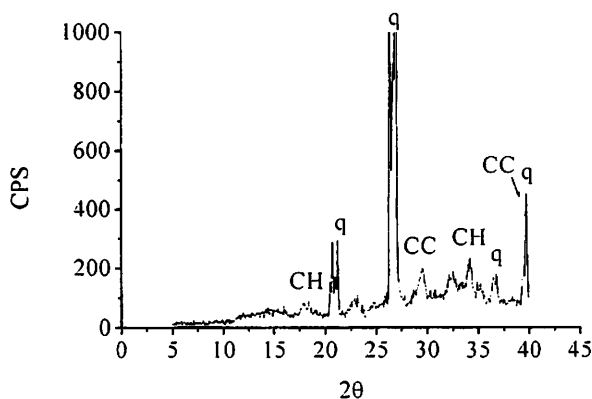


図 3.16 鉄筋周りのモルタルにおける X 線回折図(高塩化物型 W/C=45%)

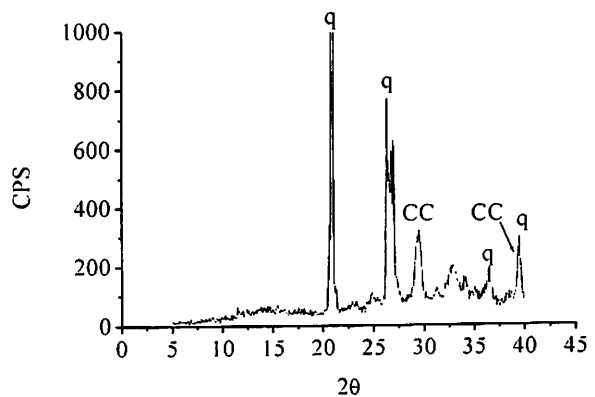


図 3.17 鉄筋周りのモルタルにおける X 線回折図(高塩化物型 W/C=55%)

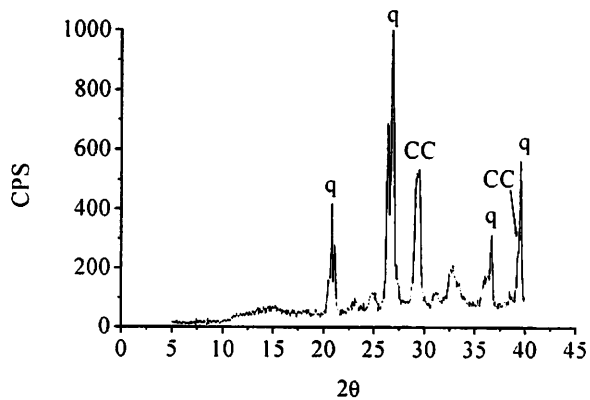


図 3.18 鉄筋周りのモルタルにおける X 線回折図(高塩化物型 W/C=65%)

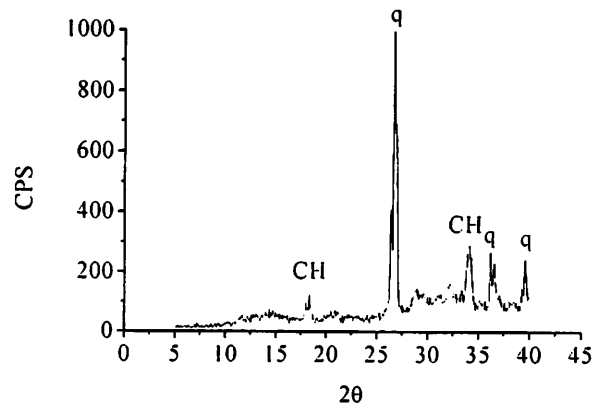


図 3.19 鉄筋周りのモルタルにおける X 線回折図(低塩化物型 W/C=45%)

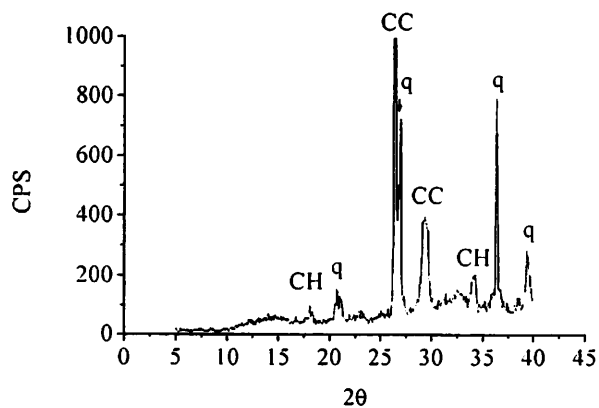


図 3.20 鉄筋周りのモルタルにおける X 線回折図(低塩化物型 W/C=55%)

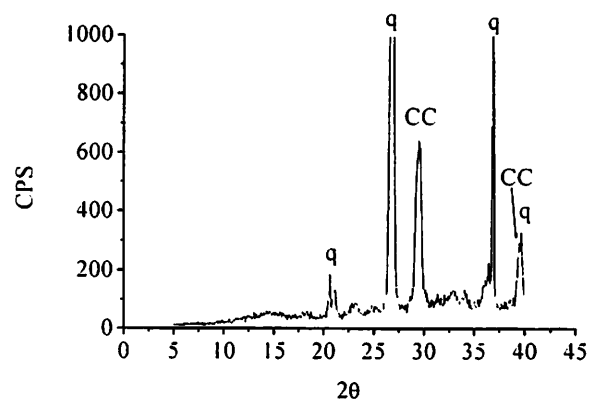


図 3.21 鉄筋周りのモルタルにおける X 線回折図(低塩化物型 W/C=65%)

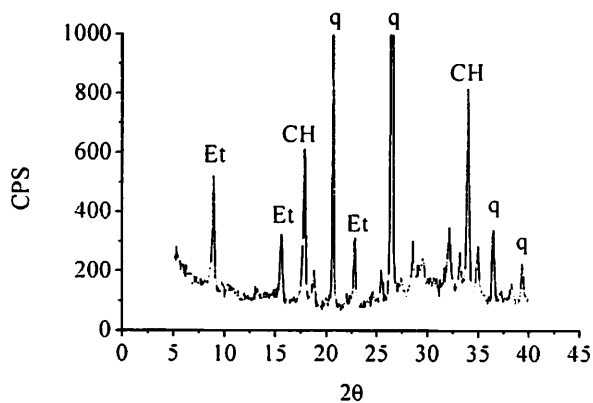


図 3.22 非中性化領域モルタルにおける X 線回折図(高塩化物型 W/C=45%)

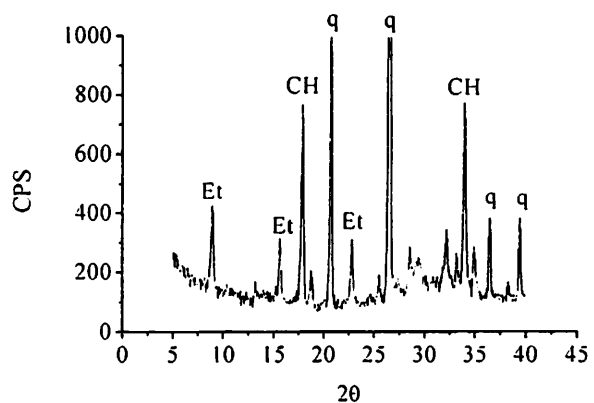


図 3.23 非中性化領域モルタルにおける X 線回折図(高塩化物型 W/C=55%)

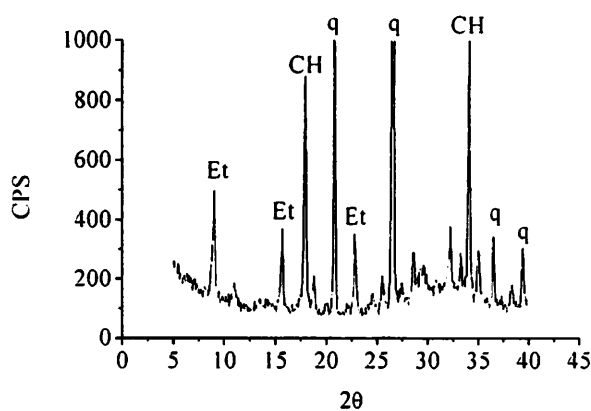


図 3.24 非中性化領域モルタルにおける  
X 線回折図(高塩化物型 W/C=65%)

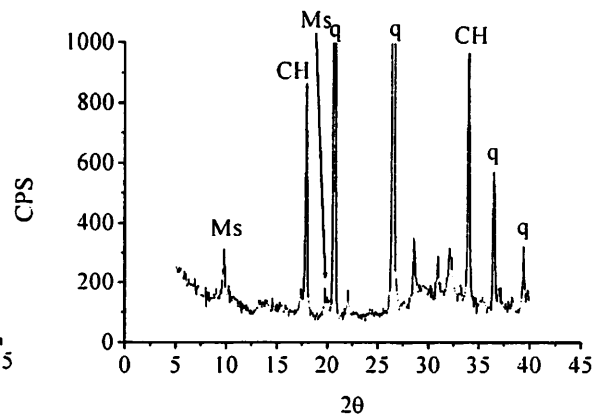


図 3.25 非中性化領域モルタルにおける  
X 線回折図(低塩化物型 W/C=45%)

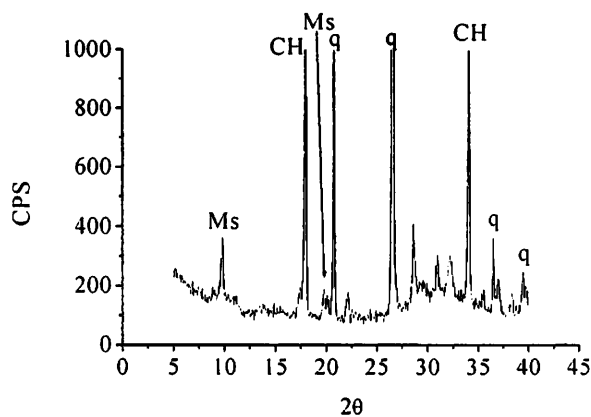


図 3.26 非中性化領域モルタルにおける  
X 線回折図(低塩化物型 W/C=55%)

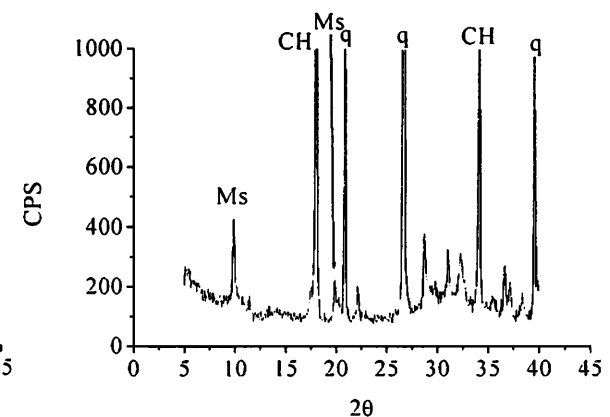


図 3.27 非中性化領域モルタルにおける  
X 線回折図(低塩化物型 W/C=65%)

#### (7) 示差走査熱分析

図 3.28、3.29 に鉄筋周りモルタルの示差走査熱分析の測定結果を示す。高塩化物型では、いずれの試験体においても炭酸カルシウムのピークが見られ、水セメント比の大きなものほど炭酸カルシウム量が多いことがわかり、それに対応して水酸化カルシウムのピークが小さくなっている。低塩化物型でも同様の傾向が見られる。鉄筋の腐食がもっとも軽微であった水セメント比 45%のものでは、炭酸カルシウムのピークがなく、中性化が鉄筋周りまで進行していなかったことがわかる。次に図 3.30、3.31 に非中性化部分のモルタルにおける示差走査熱分析の測定結果を示す。いずれの試験体においても水酸化カルシウムのピークが確認でき、炭酸カルシウムのピークは見られない。

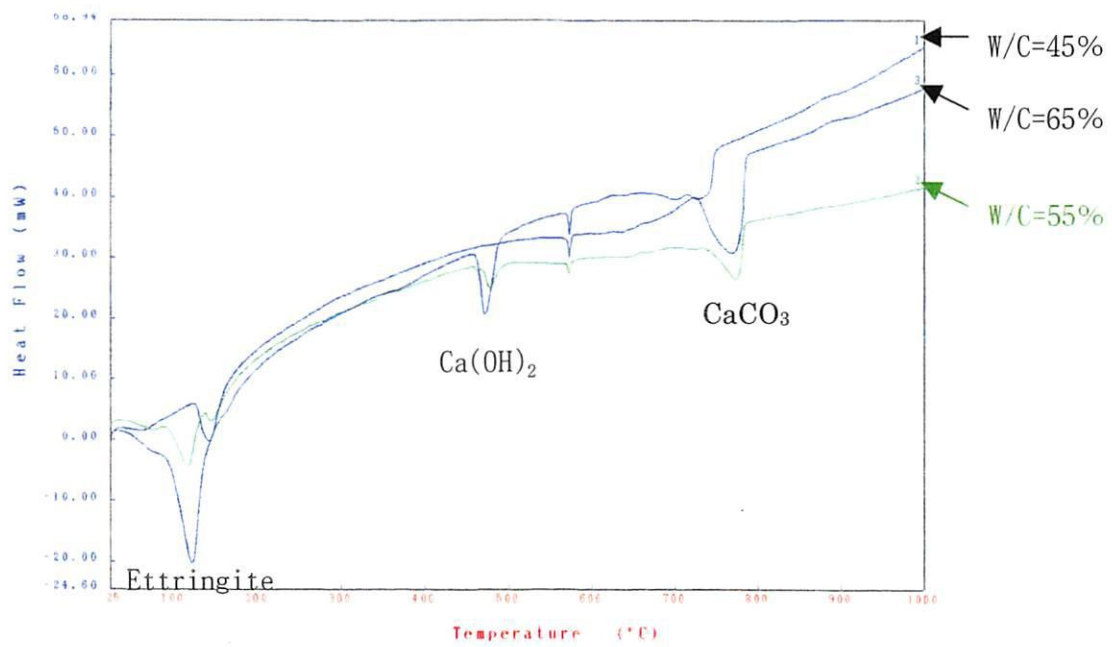


図3.28 鉄筋周りモルタルの示差走査熱分析結果(高塩化物型)

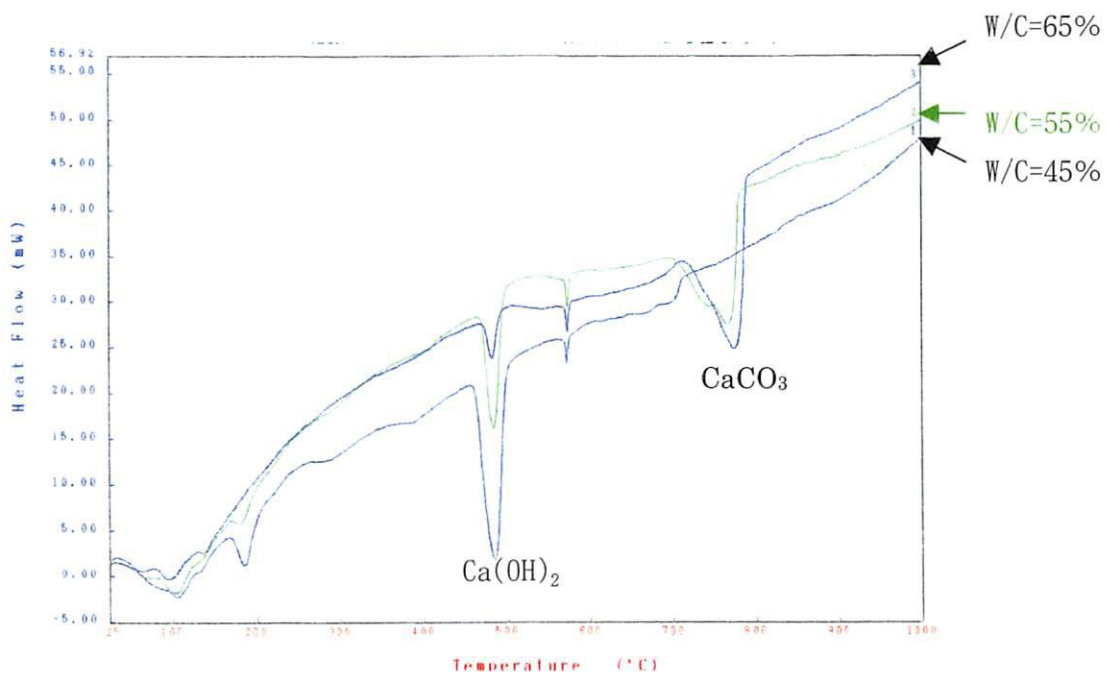


図3.29 鉄筋周りモルタルの示差走査熱分析結果(低塩化物型)

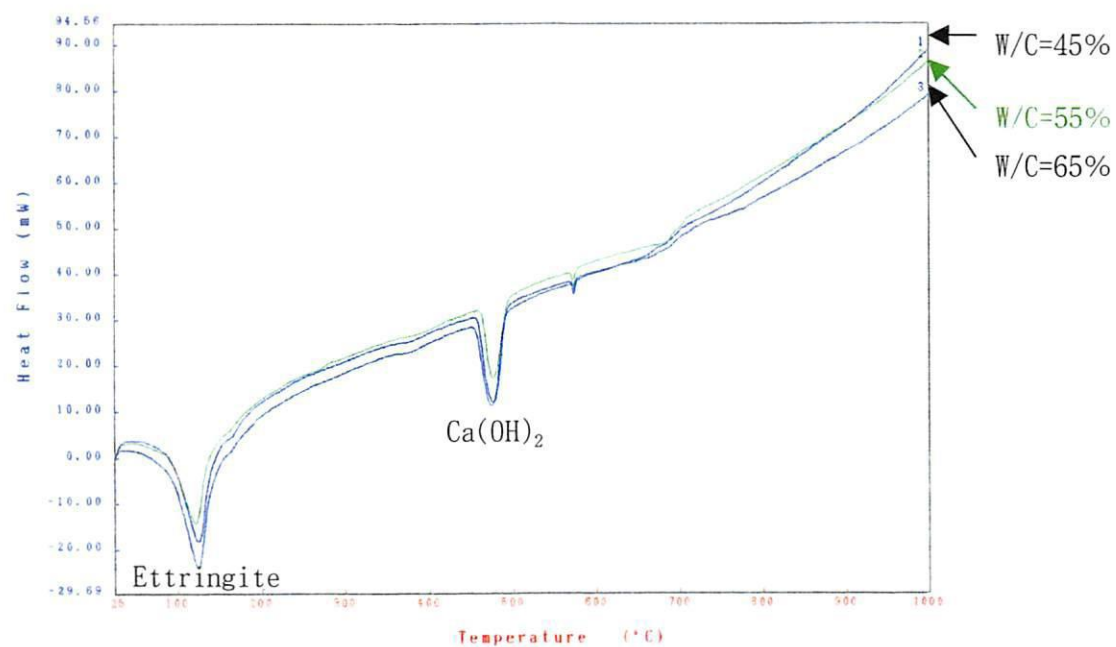


図 3.30 非中性化領域モルタルの示差走査熱分析(高塩化物型)

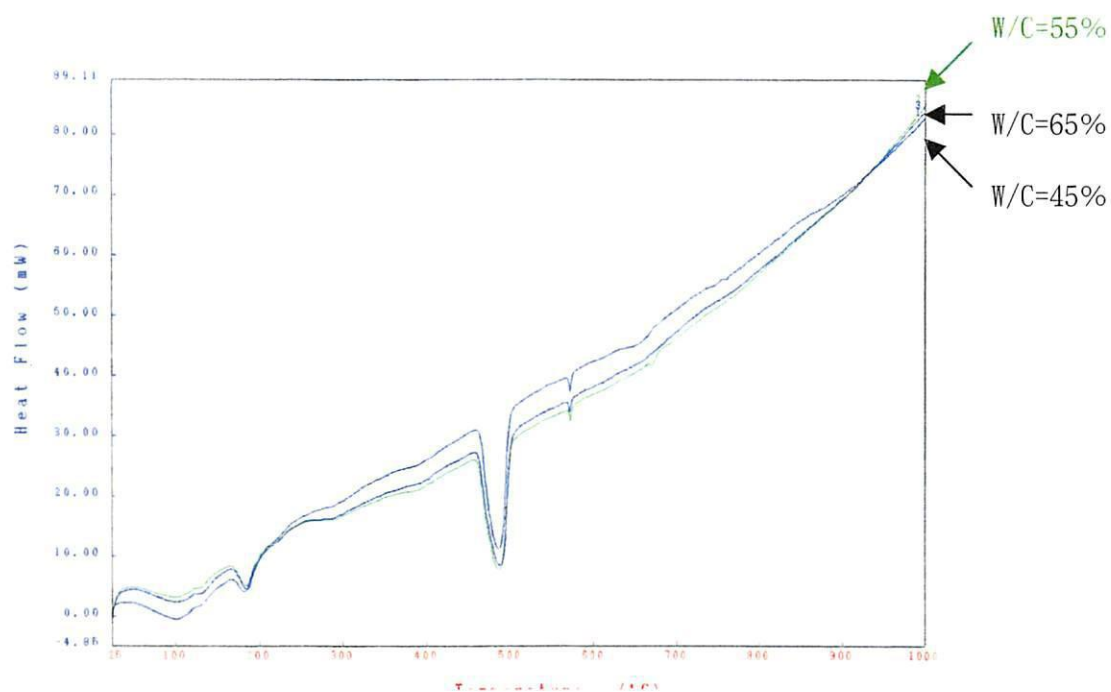


図 3.31 非中性化領域モルタルの示差走査熱分析(低塩化物型)

### 3.4 結論

本章では含有塩分量の異なる普通ポルトランドセメントおよび2種類のエコセメントを使用して作製した鉄筋埋設モルタルを促進中性化させ、中性化と内在塩分の複合劣化による鉄筋腐食の挙動を電気化学的手法により検討した。本章で得られた結果は以下に示すとおりである。

- (1)エコセメント試験体と OPC 試験体を比較すると、中性化の進行速度は、エコセメント試験体の方が大きくなることがわかった。
- (2)エコセメントモルタルでは、中性化を伴うことで鉄筋腐食が促進されるが、水セメント比を小さくすることで、中性化の進行を抑制できることがわかった。
- (3)腐食電流値から求めた腐食減量値と実際の腐食減量値の間には相関性が見られ、腐食電流値の測定結果が実際の腐食と対応していることが確認できた。
- (4)交流インピーダンス法から得られる腐食電流値と分極抵抗法より得られる腐食電流値は相関性があり、分極抵抗法から交流インピーダンス法による腐食電流値の推測が可能である。



**【参考文献】**

- 1) 小林一輔, 小林豊治, 米澤敏男, 出頭圭三 : 鉄筋腐食の診断, 1993.
- 2) 田沢栄一 : カルシウムクロロアルミネート系セメントの基礎的性状, 1997. 3.
- 3) R. Narayan Swamy : CORROSION AND CORROSION PROTECTION OF STEEL IN CONCRETE, p. 13, Vol. 1, 1994.

## 第4章

# エコセメントを使用したモルタルの フライアッシュ混入による強度特性と 鉄筋腐食性状

4.1 はじめに

4.2 エコセメントを用いた  
モルタルの強度特性

4.3 エコセメントを使用した  
モルタルの鉄筋腐食性状

4.4 結論

【参考文献】

#### 4.1 はじめに

フライアッシュは、微粉炭燃焼ボイラの燃焼ガスから集塵機で採取される微粉末状のアッシュである。フライアッシュは、コンクリートあるいはモルタルに混入することにより、①流動性の改善及び単位水量の減少、②水和熱の減少、③長期強度の増進、④乾燥収縮の減少、⑤水密性および耐久性の向上、⑥アルカリ骨材反応の抑制などの効果をもつことが、これまでに多くの調査や研究によって明らかにされ、従来からコンクリートの混和材およびフライアッシュセメントの混合材として幅広く活用されている。

現在、地球環境保全に関する社会的要請の高まりと“再生資源の利用の促進に関する法律”の制定(指定副産物としての石炭灰の有効利用の促進)等の社会情勢の変化から、フライアッシュのセメント・コンクリート分野への用途を拡大し、その使用量を増加させることが、緊急の課題となっている。このような背景から、1999年にフライアッシュの種類の設定と品質の改正が行われ、粉末度と強熱減量を主体に、Ⅰ種、Ⅱ種、Ⅲ種およびⅣ種の4種類のものが規定された。(表4.1 参照)

Ⅰ種は、粉末度が大きく、強熱減量が低いもので、ポルトランドセメントと置換することにより、コンクリートの流動性を著しく改善できるとともに、強度の発現も通常のコンクリートとほぼ同等のものを造ることができるものである。Ⅱ種は、コンクリートの水和発熱の抑制に効果があり、コンクリートの流動性の改善、アルカリシリカ反応の抑制にも効果が発揮されるものである。Ⅲ種は、強熱減量を大きい範囲まで許容し、コンクリートの空気連行性や流動性に配慮しなければならないが、水和発熱の抑制、アルカリシリカ反応の抑制および強度発現はⅡ種とほぼ同等の性状を示すものである。またⅣ種は、粉末度が小さくて、早期強度の発現、コンクリートの流動性に配慮しなければならないが、水和発熱の抑制にはⅡ種とほぼ同等の性状を示し、置換率をやや多くする必要があるがⅡ種と同等のアルカリシリカ反応の抑制効果を示すものである。

一般に、コンクリートの強度増進および耐久性の確保のためには、コンクリートを湿潤状態に保ち、できるだけ長く養生期間を確保するのがよい。フライアッシュを用いたコンクリートでは、初期養生が重要であり、湿潤状態を保つ期間は、普通ポルトランドセメントのみを用いたコンクリートの場合よりも長くする必要がある。このため、使用するフライアッシュの種類および置換率、セメントの種類や水結合材比等の配合条件、構造物の種類や建造位置、さらされる気象条件、工事の期間および施工方法等をあらかじめ十分に検討し、湿潤状態を保つ期間を決定することが望ましい。

また、フライアッシュは、粉末度が大きくなるに従って初期の強度発現性は大きくなる傾向にあるが、生産地や炭種などにより、同一種類に属するフライアッシュであっても、打込み後のコンクリートの強度発現性状に若干の違いが生じる場合がある。このため、あらかじめ試験等によって使用するフライアッシュの強度発現性を把握しておくことが望ましい<sup>1)</sup>。

一方、コンクリート中の鉄筋は、中性化または、塩化物イオンの存在により不動態皮

膜が破壊され、それ以降の鉄筋腐食の進行過程では外部からの水分と酸素の供給が律速反応となる。したがって、コンクリート中の鉄筋腐食を抑制するためには、かぶりを大きくとる、コンクリートを緻密なものにする等のことが必要である。フライアッシュのようなポゾランを混入したコンクリートは、組織が緻密なものとなり、炭酸ガス、塩化物イオンなどの腐食因子の侵入に対し抑制効果があることはよく知られている。しかし、ポゾラン反応の進行過程においてコンクリートの細孔溶液中の水酸化物イオンが減少し鉄筋腐食に対する抵抗性が低下する可能性がある。したがって、ポゾランを混和材として使用する際には、初期強度、鉄筋腐食等を考慮する必要がある。

本実験では、普通ポルトランドセメントおよびエコセメントを用いたフライアッシュ混入モルタル試験体を作製して、フライアッシュの品質及びその混入率による圧縮強度の相違、塩化物イオンの浸透性およびモルタル中の鉄筋腐食に及ぼす影響を電気化学的手法により検討する。

表 4.1 フライアッシュの種類と品質<sup>1)</sup>

種 類 項 目		フライアッシュ Ⅰ種	フライアッシュ Ⅱ種	フライアッシュ Ⅲ種	フライアッシュ Ⅳ種
二酸化ケイ素(%)		45.0 以上			
湿分(%)		1.0 以下			
強熱減量(%)		3.0 以下	5.0 以下	8.0 以下	5.0 以下
密度(g/cm <sup>3</sup> )		1.95 以上			
粉末度	45 μm ふるい残分(%)	10 以下	40 以下	40 以下	70 以下
	比表面積 (ブレン方法：cm <sup>2</sup> /g)	5000 以上	2500 以上	2500 以上	1500 以上
フロー値(%)		105 以上	95 以上	85 以上	75 以上
活性度指数(%)	材令 28 日	90 以上	80 以上	80 以上	60 以上
	材令 91 日	100 以上	90 以上	90 以上	70 以上

## 4.2 エコセメントを用いたモルタルの強度特性

### 4.2.1 はじめに

高塩化物型のエコセメントは、早強型セメントであり、初期材令においては普通ポルトランドセメントよりも大きな圧縮強度を示す。また、フライアッシュのようなポゾランをセメントの混入したコンクリートは、普通ポルトランドセメントのみの場合と比較して、初期における強度は低いものの、長期にわたる強度は、それと同等、もしくは、それ以上の強度を示す。

本実験では、エコセメントの強度特性を調べるため、普通ポルトランドセメント(OPC)、高塩化物型エコセメント(Type. 1)、それぞれの円柱供試体を用いて、圧縮強度試験を行い、エコセメントの強度特性を調べた。

### 4.2.2 実験概要

#### (1)使用材料

セメントとしては、表 4.2 に示す普通ポルトランドセメント、高塩化物型エコセメント(Type. 1)を用いた。また、混和材としてフライアッシュ(石川県七尾太田火力産)のIV種相当品(FA・A)と JIS 規格品外(FA・B)を用いた。本実験で用いたフライアッシュの化学成分及び物理的性質を表 4.3 に示す。細骨材としては、セメント強さ試験用標準砂(ISO 679 準拠)を用いた。凝結遅延剤として、クエン酸を用いた。

#### (2)試験体の配合

モルタルの水セメント比は、55%と一定にし、JISR5201-97 に従って作製した。水セメント比を 55%と一定にし、普通ポルトランドセメントおよび高塩化物型エコセメントそれぞれに対してIV種相当品に 20%および 40%、JIS 規格品外に 40%置換したものを作製した。高塩化物型のものは凝結時間を調整するために、所定量の凝結遅延剤を添加した。モルタルの配合を表 4.4 に示す。

#### (3)試験体の作成

本試験で使用した供試体は、直径 50mm、高さ 100mm の円柱供試体である。練り混ぜは、全てミキサーを使用する。フライアッシュ、細骨材、セメントを入れて1分間空練りをした後、蒸留水を加えて2分間本練りをする。エコセメントの場合は、蒸留水に前節で求めたクエン酸を溶かしてから加えた。内側に薄くグリースを塗った型枠に、半分の高さまで練り混ぜたモルタルを流し込み、鉄棒で10回突いた後、残りの半分を流し込み、再び鉄棒で突きパイプレーターに10秒程度かけ、浮き上がったブリージング水を除去する。時間が経過するとブリージングによって沈下するため、少量のモルタルを付け加えておく。約1時間後に表面をならし、1日間20℃の恒温室に放置し、脱型後は、4%の $\text{Ca(OH)}_2$ 溶液中で所定材令まで養生した。作成時のミスを防ぐために同じ供試体を3

表 4.2 セメントの化学成分表(%)

	Ig. loss	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Cl
OPC	1.6	21.7	5.3	2.9	63.7	1.2	2.1	0.3	0.5	—
Type 1*	0.5	14.9	10.5	2.5	56.7	1.7	9.2	0.8	0.01	0.8

Type 1：高塩化物型エコセメント

表 4.3 フライアッシュの化学成分及び物理的性質

	品質規格 及び炭種	強熱減量 (%)	MB 吸着量 (mg/g)	ブレーン 比表面積 (cm <sup>2</sup> /g)	45 μm フルイ 残分	シリカ分 (%)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	湿分 (%)
F A・A	IV種 (サツイ炭)	4.18	1.13	4060	40.9	48.7	2.06	0.15
F A・B	JIS 規格品外 (モーラ炭)	14.3	1.96	5400	23.3	47.4	2.02	0.15

表 4.4 モルタルの配合(kg/m<sup>3</sup>)

	W/C	水	セメント	フライアッシュ	細骨材	遅延剤	塩分含有量
OPC	55%	336	611	0	1222	—	—
			489	122		—	—
			367	244		—	—
Type 1	55%	336	611	0	1222	2.44	4.89
			489	122		1.95	3.91
			367	244		1.46	2.94

本ずつ用意した。

#### (4)実験方法

##### (a)圧縮強度試験

円柱供試体(直径 50mm、高さ 100mm)を使用し、万能試験機により、JIS A 1108 に準じて圧縮強度の試験を行った。

#### 4.2.3 実験結果

図 4.2、4.3 に圧縮強度試験の結果を示す。材令 7 日においては、普通ポルトランドセメント単身のものがもっとも大きくなっており、フライアッシュへの置換率が大きく

なるにしたがって、強度が低くなっている。これは、まだ、フライアッシュによるポゾラン反応が進行せず組織が緻密になっていないためと思われる。その後、材令 91 日においては、いずれの試験体において強度の増加が見られ、IV種フライアッシュを 20% 混入したものとセメント単身ものが同程度となっているが、JIS 規格品外フライアッシュを 20% 混入したものは低い値となっていることから、フライアッシュの品質の相違によりポゾラン反応の進行速度にも差が生じることがわかった。材令 182 日では、セメント単身のものとはIV種フライアッシュを 20% 混入したものには材令 91 日以降強度の大きな増加が見られないのに対して、IV種フライアッシュを 40% 混入したもの、JIS 規格品外フライアッシュを 20% および 40% 混入したものは、強度の増加が見られ、フライアッシュのポゾラン反応が養生を長くすることにより進行していることがわかる。次に、エコセメント試験体については、普通ポルトランド試験体と同様に材令 7 日においては、フライアッシュの混入率が大きくなるにしたがい圧縮強度が低くなっている。また、材令 91 日において、早強型であるエコセメント単身の試験体は、普通ポルトランド単身の試験体よりも大きな値を示している。フライアッシュを混入したものについては、フライアッシュの混入率が高くなるにしたがい、圧縮強度は低くなっている。材令 182 日においては、エコセメント単身のは、材令 91 日強度の増加が見られず、フライアッシュを混入したものについては、強度が増加し、ポゾラン反応が進行していることがわかる。また、普通ポルトランドセメント試験体と比較すると、各試験体とも普通ポルトランドセメントとエコセメントの大きな相違は見られなかった。

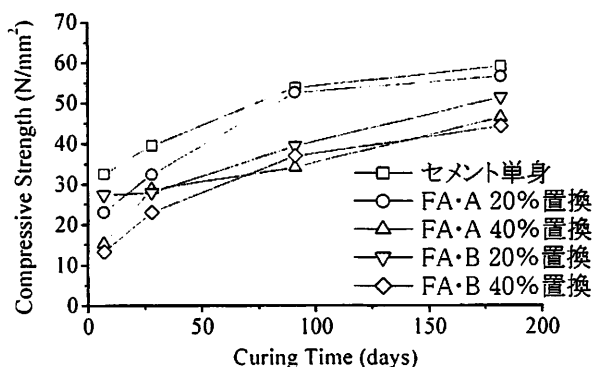


図 4.2 圧縮強度の経時変化(OPC)

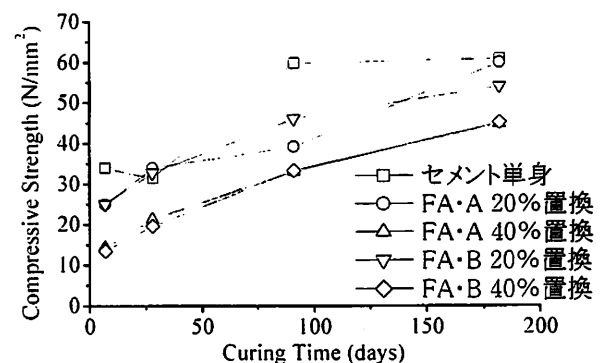


図 4.3 圧縮強度の経時変化  
(エコセメント)

### 4.3 エコセメントを使用したモルタルの鉄筋腐食性状

#### 4.3.1 はじめに

コンクリート中の空隙の液相は、セメントの水和反応で生成される水酸化カルシウムを主体とする水酸化物により高アルカリ環境(pH=12~13)に保持されているため、コンクリート中の鉄筋は表面に不動態皮膜(緻密な酸化物[ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O]の薄膜)を形成し、腐食しないといわれている。しかし、流動性の向上や長期材令での強度の増加などを目的として、フライアッシュなどの混和材を混入すると、そのポゾラン反応によりコンクリート中の水酸化カルシウム量が減少し、鉄筋の腐食が発生しやすくなることも考えられる。また、コンクリート中への塩化物イオンの浸入によっても、鉄筋コンクリート構造物の劣化は進行する。そのため、鉄筋コンクリート構造物の耐久性を向上させるためには、非破壊的な手法で現在の鉄筋の状態がどのようになっているのか鉄筋の状態を把握することが重要である。そのため、本実験では、電気化学的手法を用いて、モルタル中の鉄筋の腐食の挙動を検討した。

#### 4.3.2 実験概要

##### (1)使用材料

セメントとしては、表 4.2 に示す普通ポルトランドセメント、高塩化物型エコセメント(Type. 1)を用いた。混和材としてフライアッシュ(石川県七尾太田火力産)のIV種相当品(FA・A)と JIS 規格品外品(FA・B)を用いた。本実験で用いたフライアッシュの化学成分を表 4.3 に示す。細骨材としては、セメント強さ試験用標準砂(ISO 679 準拠)を用いた。凝結遅延剤として、クエン酸を用いた。

##### (2)試験体の配合

モルタルの水セメント比は、55%と一定にし、JIS R5201-97 に従って作製した。フライアッシュの置換率は、IV種相当品が 20%、40%であり、JIS 規格品外品が 40%である。高塩化物型のものは凝結時間を調整するために、所定量の凝結遅延剤を添加した。モルタルの配合を表 4.4 に示す。

##### (3) 試験体の作成

鉄筋埋設モルタル試験体は、写真 4.1 に示すような 160mm×100mm×60mm の平板であり、鉄筋(φ10mm のみがき丸鋼)およびステンレス丸鋼(対極)をかぶりが 10mm となるように配置し、暴露面 1 面を除いてすべてエポキシ樹脂で被覆した。試験体は、打設後 7 日間、温度 20℃の恒温室内で湿布養生を行ったものと、打設後 28 日間、温度 20℃の恒温室内で湿

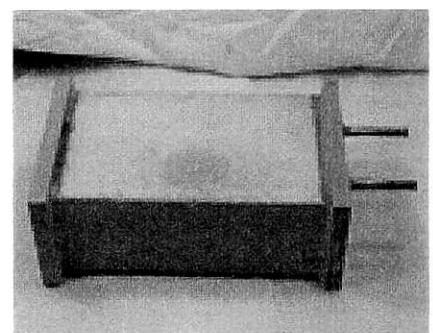


写真 4.1 試験体の概要



布養生したものを作製し、養生終了後、暴露試験に供した。また、塩分浸透性測定用として、鉄筋埋設試験体と同様の配合で、直径 50mm、高さ 100mm の円柱供試体を作製した。

#### 4.3.3 実験方法

##### (1)実験条件

鉄筋埋設試験体および塩分浸透性測定試験体は、暴露条件として、5%NaCl 溶液噴霧を 8 時間、外気に 16 時間を 1 サイクルとする促進試験に供した。

##### (2)自然電位および分極抵抗の測定

測定用端子として鉄筋およびステンレス棒の端部に取り付けたステンレス端子を用いた。参照電極として、飽和塩化カリウム溶液を用いた飽和カロメル電極を使用した。供試体の端子を測定器に接続し、供試体浸透面の鉄筋上の中央点に飽和塩化カリウム溶液に浸したフェルトを置き、その上に参照電極を接触させた(写真 4.2)。供試体の含水状態に及ぼす影響を常に一定にするために、表面を飽和状態とした(写真 4.3)。1 分間自然電位を測定し 5 秒間初期状態を保持した後、分極抵抗を測定した。分極抵抗の走査速度は 1 分間に 10mV であり、 $\pm 20\text{mV}$  に分極させた。対極として供試体内に配置したステンレス棒を用いた。測定後は、飽和カリウム溶液が供試体内に影響を与えないように蒸留水で供試体表面を洗い流し、再びサイクルを開始させる。

##### (3)交流インピーダンス特性値の測定

交流インピーダンス特性値の測定には、上記(2)で用いた機器と同じものを用い、配線も写真 4.2 と同様である。測定条件は、本測定開始まで 100 秒間の安定化のための測定とその初期電位を保持するための 5 秒間をおいた後、10kHz $\sim$ 5mHz まで AC 振幅 10mV で本測定をした。測定後は上記(2)と同様、飽和カリウム溶液が供試体内に影響を与えないように蒸留水で洗い流した。

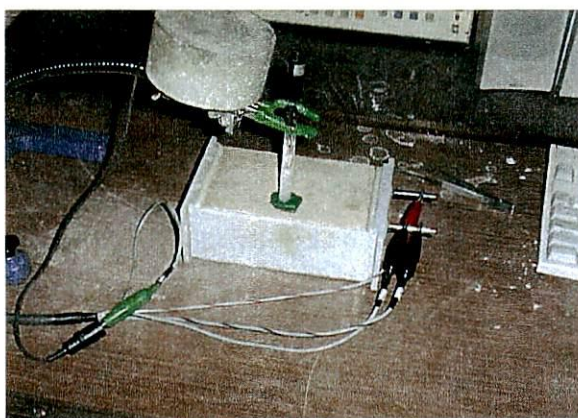


写真 4.2 電気化学的手法による測定の様子

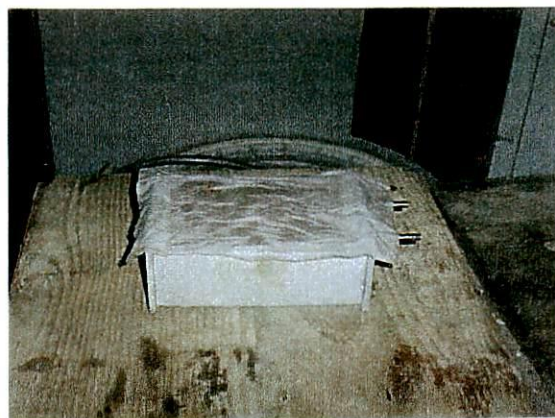


写真 4.3 試験体を飽和状態にしている様子

#### (4)塩化物イオン浸透性の測定

円柱供試体の表面から、0～10mm、10～20mm のように、10mm ずつ深さ 50mm まで切断し、各層の中央部分のモルタル片を乳鉢にて  $150\mu\text{m}$  以下になるまで粉砕したものをを用い、試験は、JCI-SC5 にしたがって実施した。

#### (5)腐食面積率の測定

試験終了後、埋設した鉄筋をコンクリート供試体から取り出し、鉄筋表面に付着したコンクリート片を丁寧に除去した後、OHP 用フィルムを鉄筋周りに巻きつけ、腐食している部分を油性ペンにてトレースし、画像解析機により面積を測定した。

#### (6)腐食減量の測定

日本コンクリート工学協会「コンクリート中の鋼材の腐食評価方法」に従い、鉄筋を 10%クエン酸アンモニウム溶液に 24 時間、温度  $60^{\circ}\text{C}$  の条件にて浸漬した後、重量を測り、暴露前の鉄筋重量に対する減量値を算出した。

#### (7)X 線回折分析

各試験体の表面から 10～20mm および 40～50mm の層の中央部分のモルタルを乳鉢にて粉砕し、 $150\mu\text{m}$  のふるいにかけたものをを用いた。測定条件を以下に示す。

##### X 線管球

ターゲット:Cu      管電圧:40kV      管電流:20mA

##### スリット

発散スリット:1 deg      空気散乱防止スリット:1 deg

検出スリット:1 mm

##### 測定

ゴニオメーター駆動軸:  $\theta-2\theta$       測定角度範囲: $5^{\circ} \sim 40^{\circ}$

スキャンモード:連続スキャン      走査速度: 2 deg/min

積分時間:1.0s      フルスケール:1.0kcps

#### (8)示差走査熱分析

供試体の表面から、10～20mm および 40～50mm の層の中央部分のモルタル片を乳鉢にて  $150\mu\text{m}$  以下にしたものをを用いて、示差走査熱量計を利用して、DSC 曲線を得た。測定条件は以下に示すとおりである。

試料容器：白金パン

試料重量：42mg

標準試料：アルミナ粉末

昇温速度：10K/min

雰囲気：空気

測定温度： $25^{\circ}\text{C}$ (室温)～ $1000^{\circ}\text{C}$

#### 4.3.4 実験結果および考察

##### (1) 塩化物イオンの浸透性

図 4.4、4.5、4.6、4.7 に塩化物イオンの浸透量を測定した結果を示す。養生 7 日間の試験体については、OPC 試験体の表面部分での塩分含有量には大きな差はないが、表面からの深さが大きくなるにしたがって、フライアッシュを混入した試験体の方が小さくなっており、フライアッシュを混入することによりポゾラン反応が進行し組織が緻密になり、外部からの塩分の浸透を抑制できることがわかった。IV種フライアッシュを混入したものについては、20%混入したものよりも 40%混入したもののほうが塩分の抑制効果が高いことがわかった。JIS 規格外品フライアッシュを混入したものでは、20%混入したもの、40%混入したものに大きな違いは見られなかった。エコセメント試験体では、フライアッシュの混入率が大きなものほど塩分の含有量が多く、フライアッシュを混入することによる塩分の抑制効果の向上は見られなかった。これは、エコセメントの水和反応過程において生成される水酸化カルシウム量が少ないため、フライアッシュのポゾラン反応が進行せず、組織が緻密にならなかったためと思われる。養生 28 日間試験体については、OPC 試験体では、表面から 20mm 以上では、セメント単身ものよりもフライアッシュを混入したものの方が小さな値を示していることから、フライアッシュを混入することにより塩分の浸透を抑制できることが確認できた。また、IV種および JIS 規格品外フライアッシュを 40%混入したもののほうが、20%混入したものよりも塩分含有量が小さくなっている。これは、養生を長く行ったことで、セメントの水和反応およびポゾラン反応が進行し、より組織が緻密になったことによるものである。7 日間養生した試験体と比較すると、すべての試験体において、塩分含有量が小さくなっており、養生を長く行うことで塩分浸透に対する抑制効果が向上することがわかった。エコセメント試験体では、7 日間養生試験体と同様に、フライアッシュの混入率が大きなものほど塩分の含有量が多く、フライアッシュを混入することによる塩分の抑制効果の向上は見られなかったが、7 日間養生した試験体と比較すると、すべての試験体において、塩分含有量が小さくなっており、養生を長く行うことで塩分浸透に対する抑制効果が向上することがわかった。

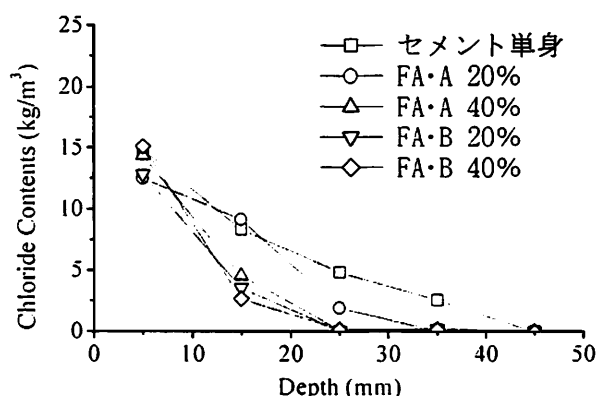


図 4.4 塩化物イオン浸透量結果  
(OPC 7 日間養生)

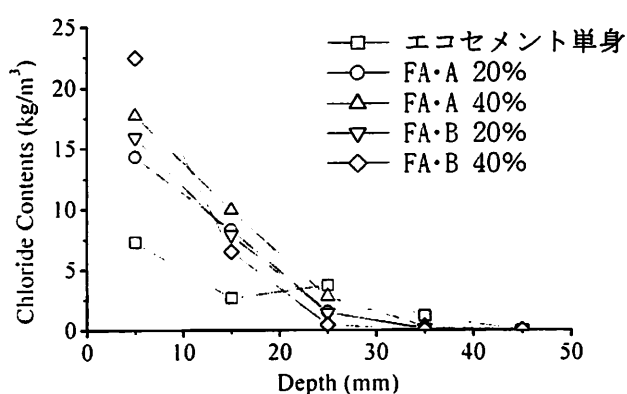


図 4.5 塩化物イオン浸透量結果  
(エコセメント 7 日間養生)

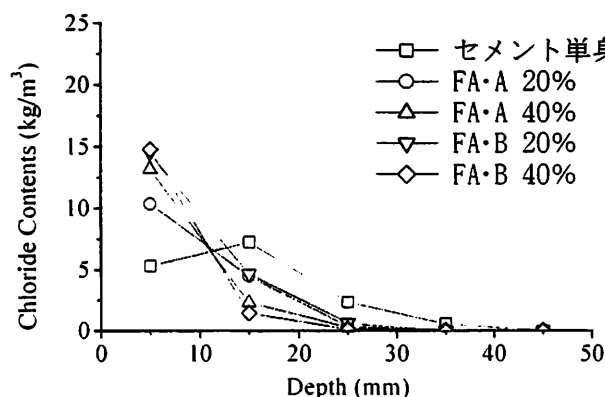


図 4.6 塩分浸透量結果  
(OPC 28 日間養生)

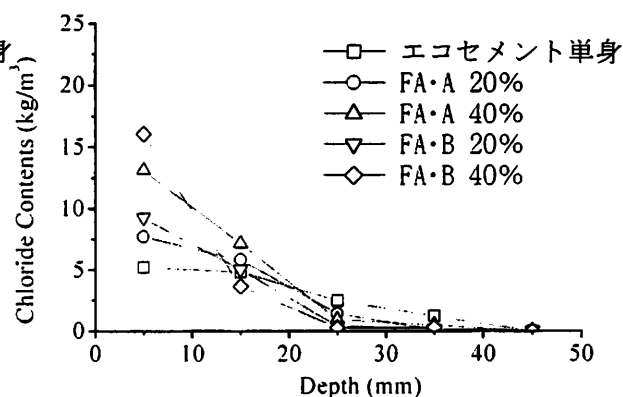


図 4.7 塩分浸透量結果  
(エコセメント 28 日間養生)

## (2)電気化学的手法による鉄筋腐食モニタリング

図 4.8、4.9、4.10、4.11 に養生期間 7 日および 28 日の腐食電流値の経時変化を示したグラフを示す。図中の破線は  $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  と  $1.0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  であり、 $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  以下が非腐食領域、 $0.1 \sim 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  までは腐食が不明確な領域、 $1.0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  以上が腐食領域となっている。このグラフから、養生期間が 7 日の試験体については、フライアッシュを混入したものは、暴露開始から約 50 日において  $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  以上となっていることから、この時期に塩化物イオンが鉄筋まで達し、不動態皮膜が破壊されたと思われる。また、フライアッシュを混入したことによるポゾラン反応により鉄筋界面付近の水酸化カルシウムが減少し、不動態皮膜の再形成が行われなかったことも考えられる。フライアッシュは、ポゾラン反応の進行速度が遅く、組織の緻密さなど混和材を混入したことによる効果を得るためには養生期間が重要とされ、7 日養生では養生が不十分であり、塩化物や鉄筋腐食の進行に必要な酸素や水分の供給が抑制されず、暴露初期にて鉄筋の腐食が発生したと思われる。フライアッシュ無混入のものは、暴露 125 日まで小さな値をとっている。これは、フライアッシュ無混入により、養生期間中に組織が緻密なものとなり塩化物イオンが鉄筋まで到達せず、また、鉄筋界面付近には、水酸化カルシウムが存在し、塩化物イオンの鉄筋の腐食の限界値が大きくなったためとおもわれる。

暴露開始から 150 日以降においては、フライアッシュ無混入のものは、 $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  付近の値をとっている。また、IV 種フライアッシュを 20% 混入したものは、 $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  以上の値をとり、腐食が進行していると思われる。鉄筋の腐食の発生要因として、 $\text{Cl}^-$  と  $\text{OH}^-$  の濃度比が重要とされ  $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$  が 0.6 以上になると鉄筋の腐食が発生するといわれている<sup>2)</sup>。(1)の塩化物イオン浸透量試験結果からわかるように、鉄筋が埋設されている表面から 20mm 付近での塩化物イオン量は IV 種フライアッシュを 20% 混入したものが最も多いことによるものであると思われる。IV 種を 40%、JIS 規格外品を 40% 混入したものは暴露 50 日以降から 0.1 から 1 の間の値をとりつづけている。これらのことから、普通ポルトランドセメントを使用した 7 日間養生試験体においては、フライア

ッシュを混入することによる鉄筋腐食への抵抗性の向上は確認できなかった。次にエコセメント試験体については、Ⅳ種フライアッシュを 20%混入したものは暴露開始から 14 日目、他の試験体についても、暴露開始から 35 日目において、 $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  以上の値を示していることから、この時期に塩化物イオンが鉄筋に達し、不動態皮膜の破壊がおき鉄筋の腐食が始まったと思われる。その後、エコセメント単身のものは、 $0.1 \sim 1.0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  の間の値をとりつづけている。また、Ⅳ種フライアッシュを 20%および 40%混入したものは  $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  付近の値をとりつづけていることから、腐食が進行していると思われる。JIS 規格品外フライアッシュを 40%混入したものは  $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  付近の値を示しており他の試験と比較して腐食が抑制されていることがわかる。また、エコセメント単身の試験体が、OPC 単身の試験体よりも大きな値を示しているのは、エコセメントの含まれる塩分の影響と思われる。OPC 試験体では、暴露期間を通してセメント単身のものがもっとも小さな値を示していることからフライアッシュを混入したことによる効果は見られなかった。エコセメント試験体では、セメント単身の試験体よりも、JIS 規格品外フライアッシュを 40%混入したものの方が小さな値を示し、フライアッシュを混入したことにより、鉄筋腐食への抵抗性の向上が確認できた。また、フライアッシュを 40%混入した試験体について見てみると、OPC 試験体では、Ⅳ種および JIS 規格品外のフライアッシュの品質の相違による鉄筋腐食への影響は見られなかった。エコセメント試験体では、反応性の低いと思われるⅢ種フライアッシュのもののほうが小さな値を示し、鉄筋の腐食への抑制効果が高いと思われるが、その原因については、検討が必要である。

次に、養生を 28 日間行った試験体については、普通ポルトランド試験体では、暴露開始から約 50 日目まではすべての試験体において低い値をとっているが、その後、JIS 規格品外フライアッシュを 40%混入したものでは 56 日目、Ⅳ種フライアッシュを 20%混入したものは 98 日目、Ⅳ種フライアッシュを 40%混入したものについては 105 日目において急激に腐食電流値が大きくなっていることから、この時期に鉄筋に塩化物が達し、不動態皮膜が破壊され腐食が始まったと思われる。腐食の開始時期の相違については、養生期間中に、Ⅳ種フライアッシュは、JIS 規格品外フライアッシュと比較してポズラン反応の進行速度が速く、組織がより緻密になり、塩化物イオンの浸透に対する抵抗性が高まったためと思われる。普通ポルトランドセメント単身のものは、暴露期間を通して低い値を保っており、腐食は発生していないと思われる。これは、養生を長く行ったことで組織が緻密になり、また、鉄筋周りに十分な水酸化物イオンが存在し、塩化物イオンの浸入に対し、緩衝作用の役割を果たすためと思われる。エコセメント試験体においては、Ⅳ種フライアッシュを 40%、JIS 規格品外フライアッシュを 40%を混入したものは、暴露開始から 28 日目において非腐食領域から腐食の不確定な領域へ急激な変化を示し、Ⅳ種フライアッシュを 20%混入したものは、42 日目において急激な変化を示しているのに対し、エコセメントモルタルについては、暴露期間を通して低い値を

保っている。また、腐食の始まったと思われる時期が普通ポルトランドセメント試験体よりも早くなっていることについては、エコセメントは、普通ポルトランドセメントと比較して水酸化カルシウムの生成量が少ないため、ポゾラン反応が普通ポルトランドセメント試験体よりも進行せず、組織が普通ポルトランドセメント試験体よりも緻密にならず、塩化物イオンの浸透に対する抵抗性が小さかったためと思われる。また、養生期間の違いによる鉄筋腐食への影響を見てみると、OPC 試験体では、腐食が開始したと思われる時期が7日養生試験体よりも28日養生試験体のほうが遅くなっていることから養生期間を長くすることにより水和反応およびポゾラン反応が進行し組織が緻密になり、鉄筋腐食に対する抵抗性が向上したと思われる。フライアッシュの品質の違いによる鉄筋腐食への影響をフライアッシュ40%混入試験体と比較すると、OPC 試験体では鉄筋腐食が始まったと思われる時期がIV種フライアッシュのものの方が遅くなっていることから、養生期間中にIV種フライアッシュはJIS規格品外フライアッシュよりもポゾラン反応が進行し組織が緻密になったため、外部からの塩化物イオン、酸素および水分の供給が抑制されたためと思われる。エコセメント試験体では、フライアッシュの品質の違いによる鉄筋腐食の抑制効果への影響は見られない。これは、エコセメントの水和反応過程において水酸化カルシウムの生成量が少なくIV種フライアッシュ試験体およびJIS規格品外フライアッシュ試験体ともにポゾラン反応が進行しなかったためと思われる。

次に、図4.12、4.13、4.14、4.15に自然電位の測定結果を示す。図中の破線は、参照電極にカロメル電極を用いた場合のASTMによる鉄筋腐食の判定基準を示しており、 $-126\text{mV}$ 、 $-276\text{mV}$ である。 $-126\text{mV}$ よりも貴側は非腐食領域であり、 $-276\text{mV}$ よりも卑側は、腐食領域となっており、その中間の領域は腐食の不確定な領域となっている。腐食電流値と自然電位の傾向はおおむね一致している。7日間養生を行ったものについては、OPC試験体では、いずれの試験体においても自然電位の経時変化において腐食領域に移行した時期と腐食電流値の経時変化において腐食領域に移行した時期が一致しており、鉄筋の腐食が始まったことがわかる。また、暴露期間を通しての傾向も一致しており、セメ

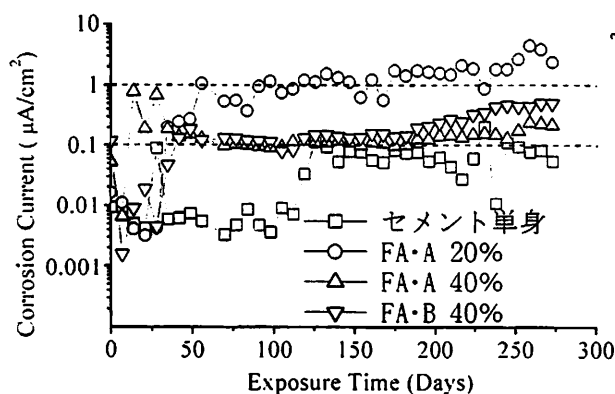


図 4.8 腐食電流値の経時変化  
(OPC 7日間養生)

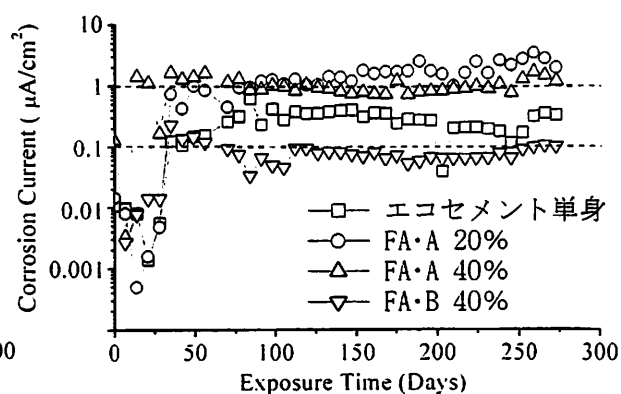


図 4.9 腐食電流値の経時変化  
(エコセメント 7日間養生)



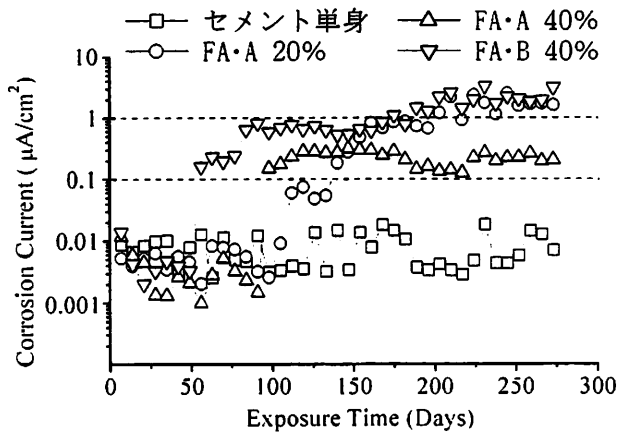


図 4.10 腐食電流値の経時変化  
(OPC 28 日間養生)

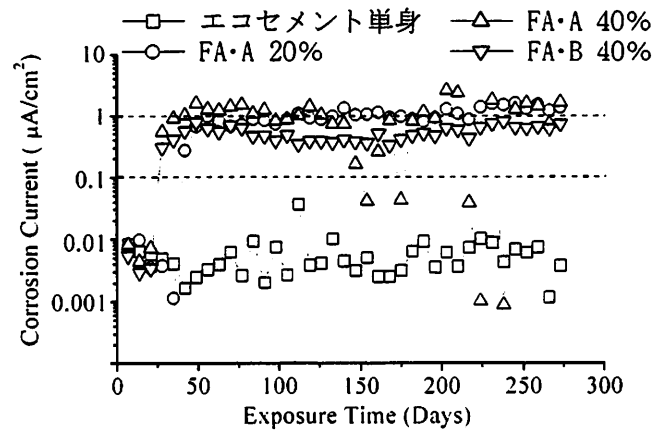


図 4.11 腐食電流値の経時変化  
(エコセメント 28 日間養生)

ント単身のものは、測定値のほとんどが $-276\text{mV}$ よりも貴側にあり、他の試験体については、腐食領域に入った後は、暴露期間を通して腐食領域を示している。エコセメント試験体でも同様に、自然電位の経時変化において腐食領域に移行した時期と腐食電流値の経時変化において腐食領域に移行した時期が一致しており、鉄筋の腐食が始まったことがわかる。28 日養生を行った試験体についても同様の傾向が見られ、OPC 試験体では、

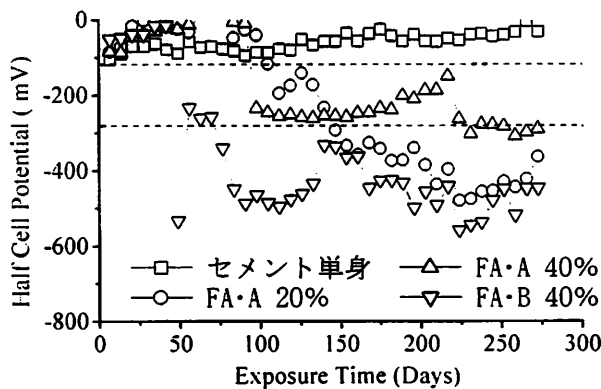


図 4.12 自然電位の経時変化  
(OPC 7 日間養生)

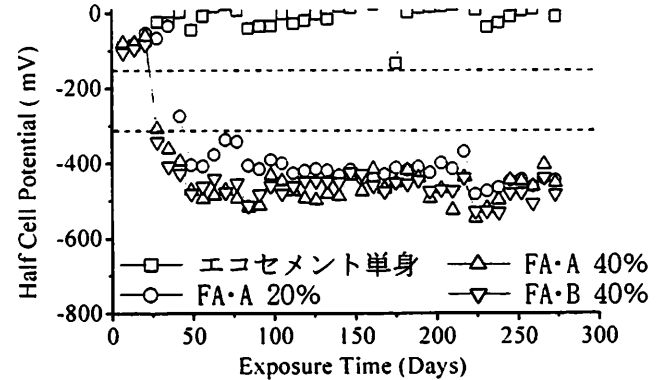


図 4.13 自然電位の経時変化  
(エコセメント 7 日間養生)

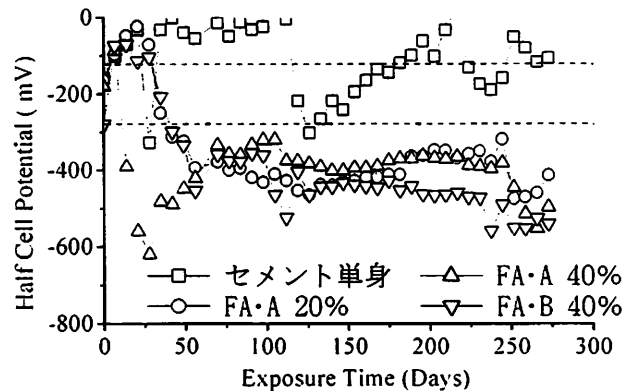


図 4.14 自然電位の経時変化  
(OPC 28 日間養生)

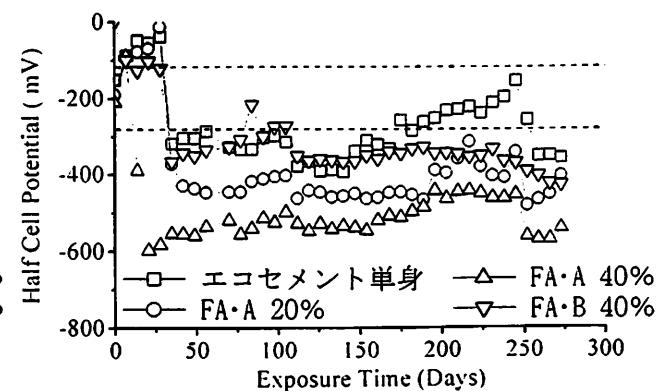


図 4.15 自然電位の経時変化  
(エコセメント 28 日間養生)

セメント単身のものは、暴露期間を通して非腐食領域にあり腐食が発生していないことがわかる。また、他の試験体では、自然電位の経時変化において腐食領域に移行した時期と腐食電流値の経時変化において腐食領域に移行した時期が一致しており、鉄筋の腐食が始まったことがわかる。エコセメント試験体でも同様である。

次に、図 4.16、4.17、4.18、4.19、4.20、4.21、4.22、4.23 に養生 7 日間の試験体におけるインピーダンススペクトルの経時変化を示す。このグラフ上に描かれる半円の大きさにより腐食の進行状況が把握でき、半円の大きさが小さくなるに従い腐食が進行していることがわかっている。OPC 試験体では、セメント単身のものは、暴露開始から 91 日目まではほぼ直線状となっており、鉄筋の腐食が始まっていないと思われる。151 日目からは、円弧が小さくなり 273 日目においては、円弧の大きさが若干大きくなっている。このことから、暴露開始から 151 日目ではすでに鉄筋の腐食が始まっておりその後、鉄筋周りに存在する水酸化カルシウムにより不動態皮膜の再形成がおこなわれているものと思われる。これは、分極抵抗法による腐食電流値の測定結果と同じ傾向である。IV 種フライアッシュを 20% 混入したものと JIS 規格品外フライアッシュを 40% 混入したものは、暴露期間が経つにつれて円弧の大きさが小さくなっており、腐食が進行していると思われる。また、IV 種フライアッシュを 40% 混入したものは、暴露期間が経つにつれて円弧が大きくなり、その後、273 日において小さくなっている。このことから、この試験体では、暴露の初期ですでに鉄筋の腐食が発生したが、その後、かぶり部分のポゾラン反応が進行し、塩化物イオン、酸素および水分の供給が抑制されたため鉄筋の腐食の進行が抑制されたと思われる。エコセメント試験体では、セメント単身もの、IV 種フライアッシュを 20% 混入したものは、暴露期間が経つにつれ円弧が小さくなり腐食が進行していることがわかる。IV 種フライアッシュを 40% 混入したものは、すべての円弧の大きさが小さく、暴露初期から鉄筋の腐食が発生していたことがわかる。JIS 規格品外フライアッシュを 40% 混入したものは、暴露 7 日目において直線状であるが、その後、円弧が小さくなり再び大きくなっている。この傾向は、分極抵抗法による腐食電流値の測定結果の傾向と一致している。次に、図 4.24、4.25、4.26、4.27、4.28、4.29、4.30、4.31 に養生 28 日間の試験体におけるインピーダンススペクトルの経時変化を示す。OPC 試験体では、セメント単身のものは、すべて直線状になっており腐食が発生していないと思われる。他の試験体でも暴露期間が経つにつれて円弧の大きさが小さくなっており鉄筋の腐食状況を把握することができる。エコセメント試験体についても同様に、エコセメント単身のものは、すべて直線状になっており腐食が発生していないと思われる。他の試験体でも暴露期間が経つにつれて円弧の大きさが小さくなっており鉄筋の腐食状況を把握することができる。特に、フライアッシュを 40% 混入した試験体では暴露初期から円弧が見られ腐食が発生していたことがわかる。



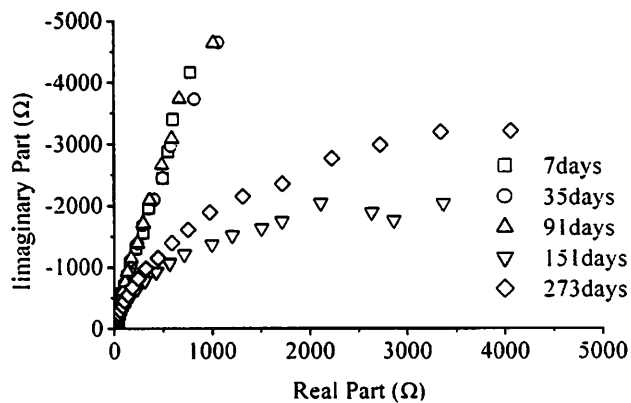


図 4.16 インピーダンススペクトルの経時変化  
(OPC 7日間養生)  
(セメント単身)

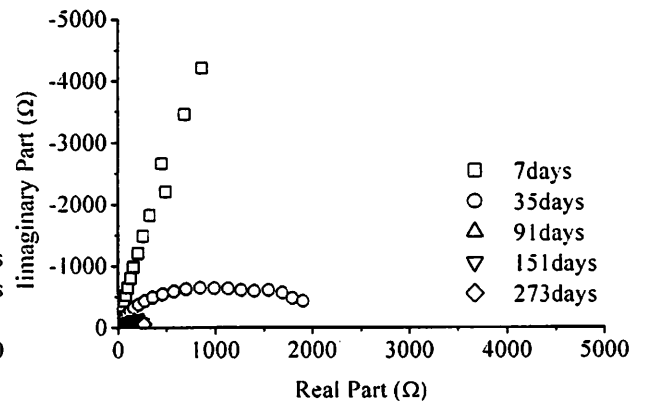


図 4.17 インピーダンススペクトルの経時変化  
(OPC 7日間養生)  
(IV種フライアッシュ 20%混入)

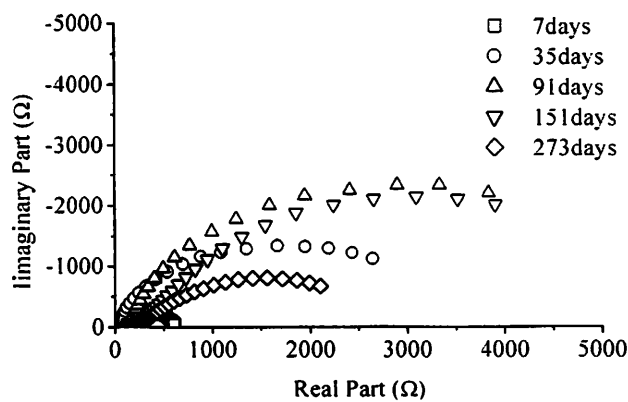


図 4.18 インピーダンススペクトルの経時変化  
(OPC 7日間養生)  
(IV種フライアッシュ 40%混入)

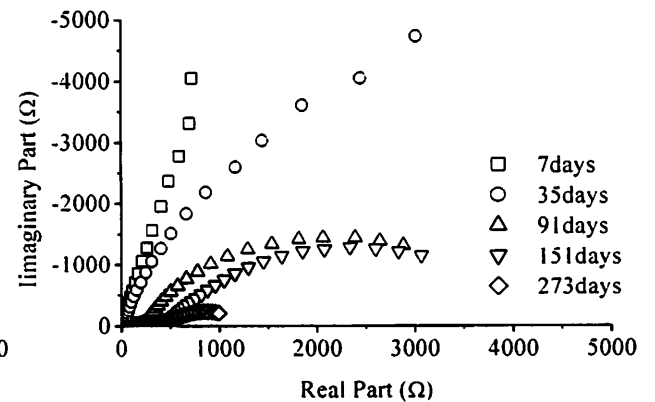


図 4.19 インピーダンススペクトルの経時変化  
(OPC 7日間養生)  
(JIS 規格品外フライアッシュ 40%混入)

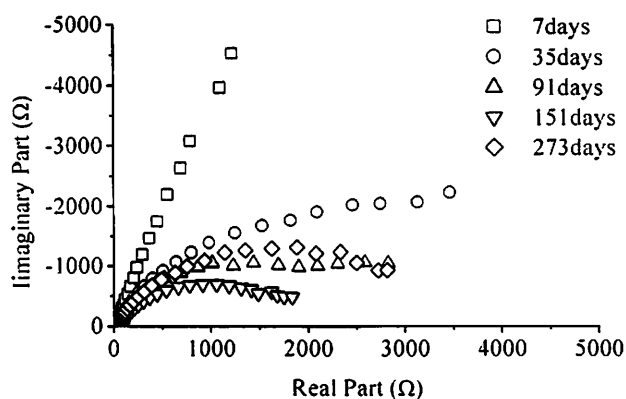


図 4.20 インピーダンススペクトルの経時変化  
(エコセメント 7日間養生)  
(エコセメント単身)

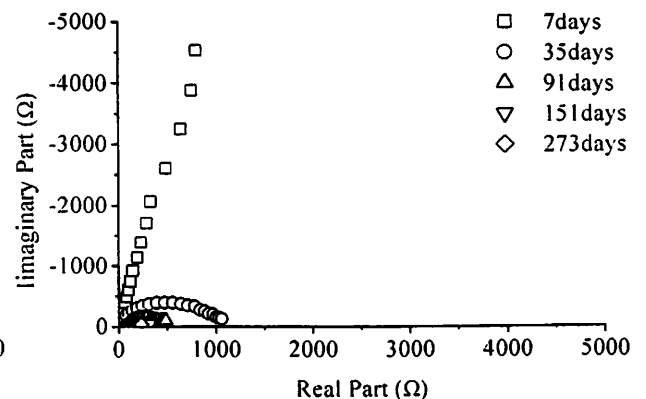


図 4.21 インピーダンススペクトルの経時変化  
(エコセメント 7日間養生)  
(IV種フライアッシュ 20%混入)

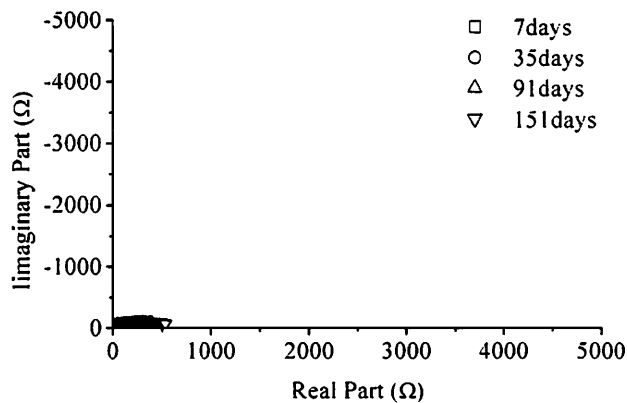


図 4.22 インピーダンススペクトルの経時変化  
(エコセメント 7日間養生)  
(IV種フライアッシュ 40%混入)

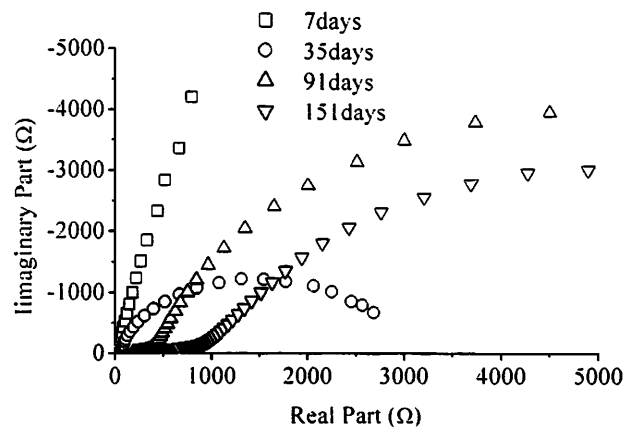


図 4.23 インピーダンススペクトルの経時変化  
(エコセメント 7日間養生)  
(JIS 規格品外フライアッシュ 40%混入)

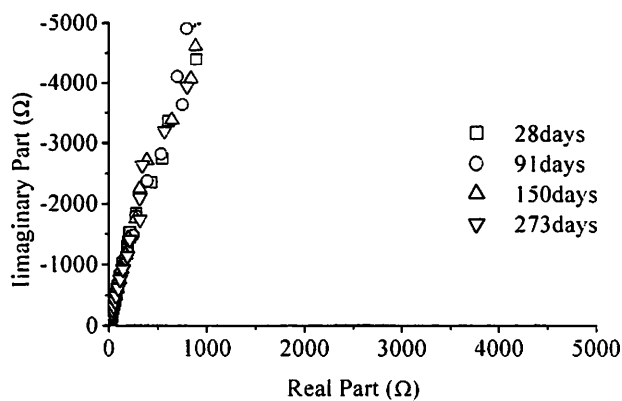


図 4.24 インピーダンススペクトルの経時変化  
(OPC 28日間養生)  
(セメント単身)

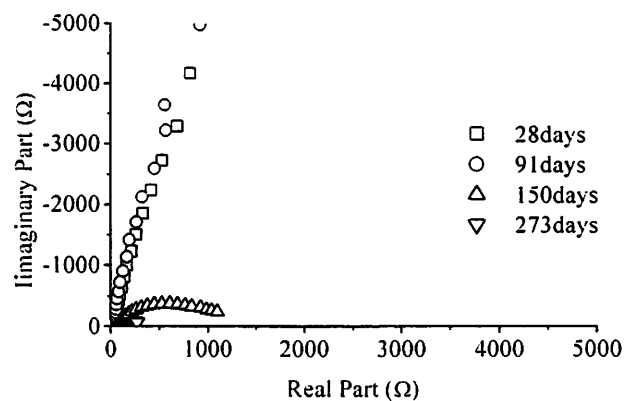


図 4.25 インピーダンススペクトルの経時変化  
(OPC 28日間養生)  
(IV種フライアッシュ 20%混入)

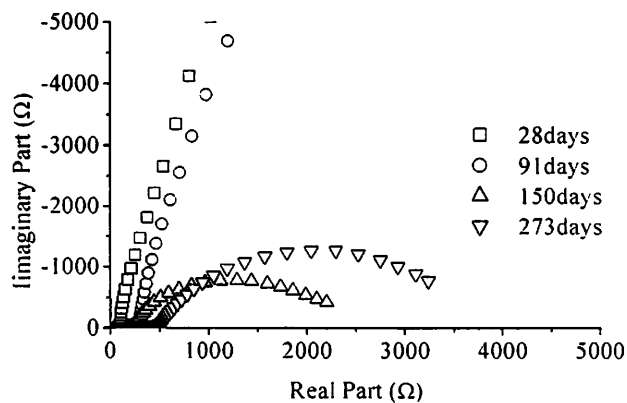


図 4.26 インピーダンススペクトルの経時変化  
(OPC 28日間養生)  
(IV種フライアッシュ 40%混入)

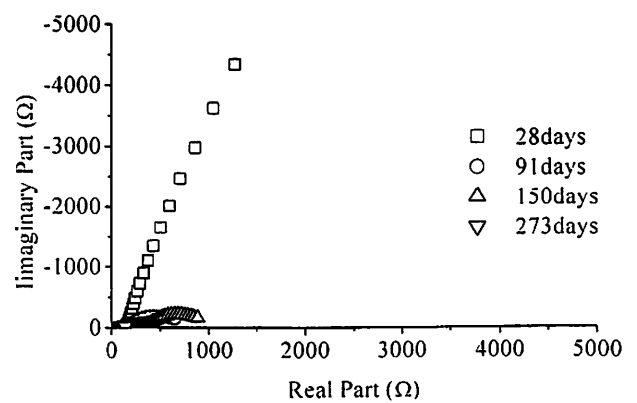


図 4.27 インピーダンススペクトルの経時変化  
(OPC 28日間養生)  
(JIS 規格品外フライアッシュ 40%混入)

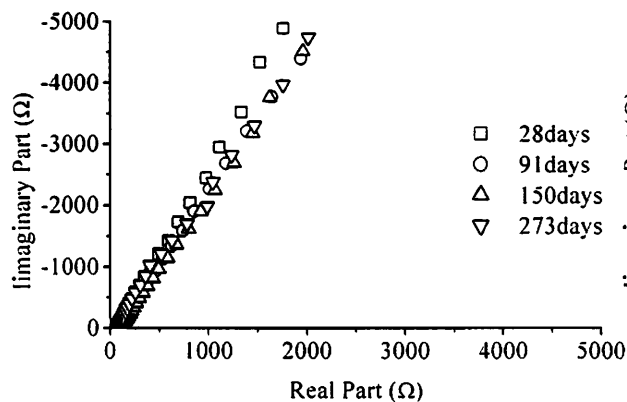


図 4.28 インピーダンススペクトルの経時変化  
(エコセメント 28 日間養生)  
(エコセメント単身)

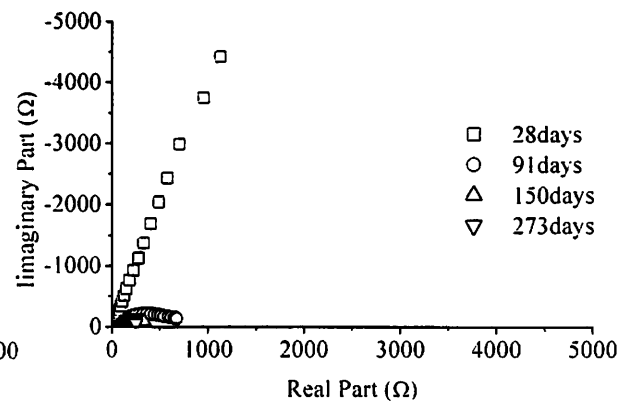


図 4.29 インピーダンススペクトルの経時変化  
(エコセメント 28 日間養生)  
(IV種フライアッシュ 20%混入)

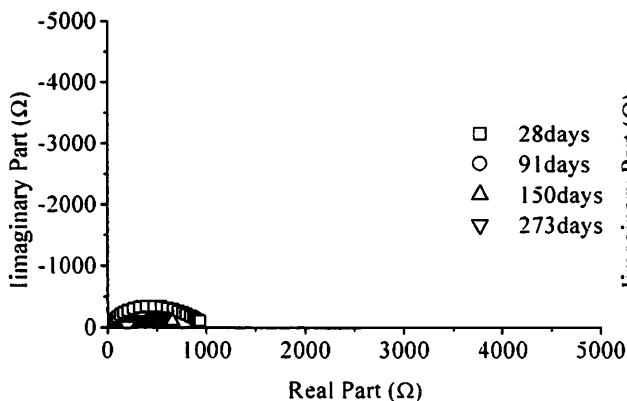


図 4.30 インピーダンススペクトルの経時変化  
(エコセメント 28 日間養生)  
(IV種フライアッシュ 40%混入)

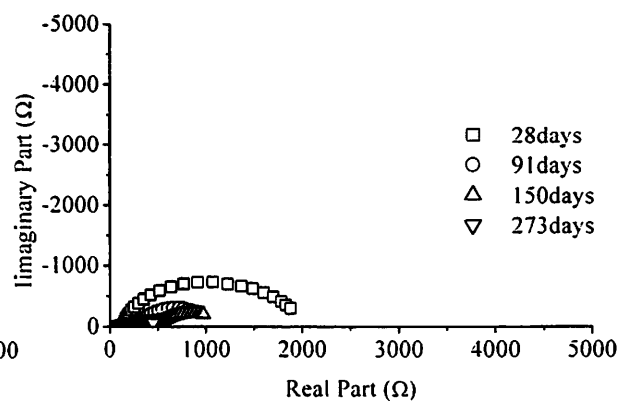


図 4.31 インピーダンススペクトルの経時変化  
(エコセメント 28 日間養生)  
(JIS 規格品外フライアッシュ 40%混入)

### (3) 分極抵抗法から求めた腐食電流値と交流インピーダンス法から求めた腐食電流値の関係

図 4.32、4.33、4.34、4.35 に交流インピーダンスから求めた腐食電流値の経時変化を示す。図 4.8、4.9、4.10、4.11 の分極抵抗法から求めた腐食電流値と比較すると両方法から求めた腐食電流値は同じ傾向を示すことがわかる。また、図 4.36、4.37、4.38、4.39 に両方法から求めた腐食電流値の関係を示したグラフを示す。交流インピーダンス法は、分極抵抗法よりも原理的に優れており、分極抵抗をより正確に測定できるとされているが、測定機器が大掛かりなものになる、測定に長時間を必要とするなどの欠点を有しているのに対し、分極抵抗法は簡易な機器で短時間で測定できるなどの長所を有しているが、コンクリートの含水率などの条件により誤差が大きくなるなどの欠点がある。右図から両方法には明らかな相関性が見られ、分極抵抗法からより正確な交流インピーダンス法による分極抵抗値を推測することが可能であることがわかる。

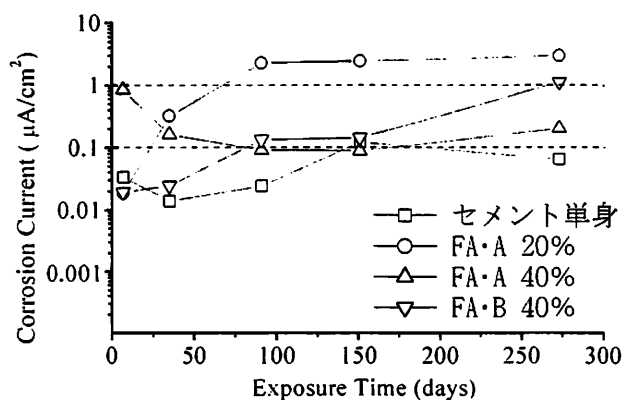


図 4.32 交流インピーダンス法から求めた腐食電流値の経時変化 (OPC 養生 7 日間試験体)

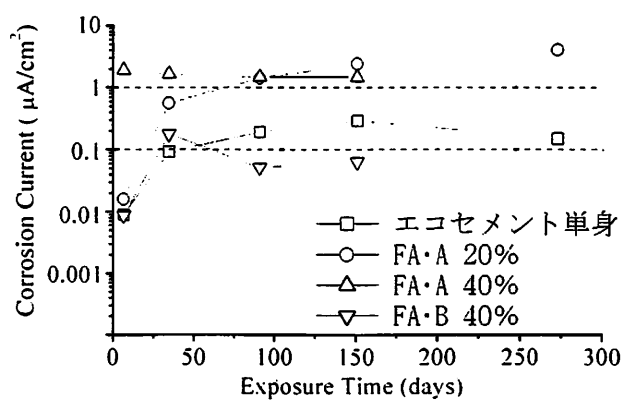


図 4.33 交流インピーダンス法から求めた腐食電流値の経時変化 (エコセメント 養生 7 日間試験体)

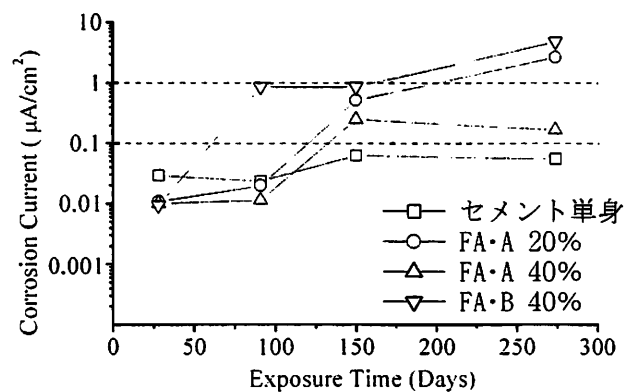


図 4.34 交流インピーダンス法から求めた腐食電流値の経時変化 (OPC 養生 28 日間試験体)

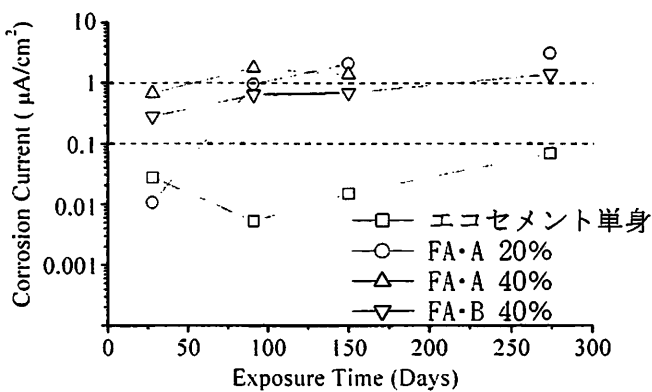


図 4.35 交流インピーダンス法から求めた腐食電流値の経時変化 (エコセメント 養生 28 日間試験体)

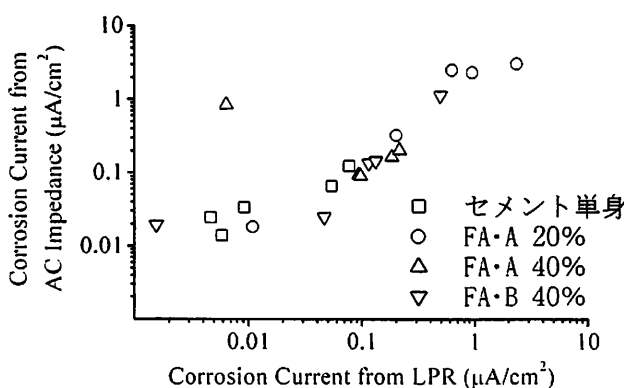


図 4.36 交流インピーダンス法から求めた腐食電流値と分極抵抗法から求めた腐食電流値の関係 (OPC 養生 7 日間試験体)

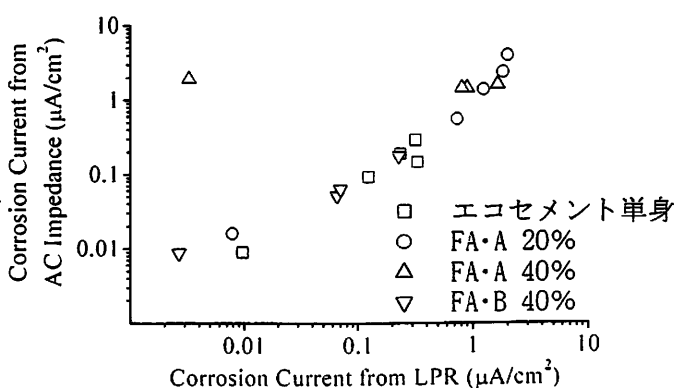


図 4.37 交流インピーダンス法から求めた腐食電流値と分極抵抗法から求めた腐食電流値の関係 (エコセメント 養生 7 日間試験体)

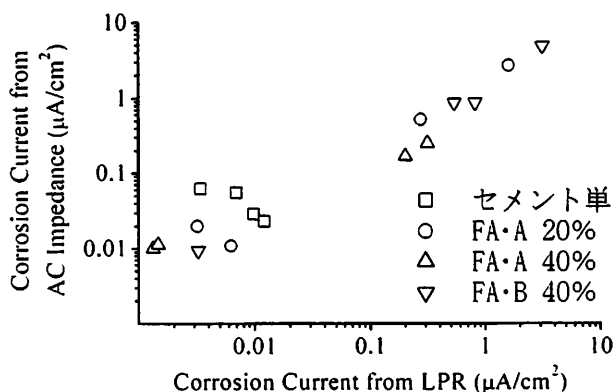


図 4.38 交流インピーダンス法から求めた腐食電流値と分極抵抗法から求めた腐食電流値の関係  
(OPC 養生 28 日間試験体)

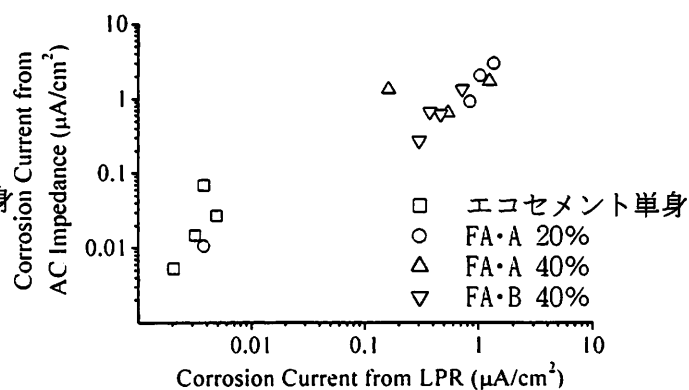


図 4.39 交流インピーダンス法から求めた腐食電流値と分極抵抗法から求めた腐食電流値の関係  
(エコセメント 養生 28 日間試験体)

#### (4) 腐食面積と腐食減量

乾湿試験終了後の試験体の様子を写真 4.4、4.5、4.6、4.7 に示す。試験体から鉄筋をはつりだし(写真 4.8、4.9、4.10、4.11)、腐食面積と腐食減量を測定した結果を表 4.5、4.6、4.7、4.8 に示す。試験終了後、試験体表面では、養生 7 日間試験体については、OPC-IV種フライアッシュ 20%混入試験体、エコセメント-IV種フライアッシュ 20%混入試験体およびIV種フライアッシュ 40%混入試験体においてひびわれが確認できた。養生 28 日間試験体については、OPC-IV種フライアッシュ混入試験体および JIS 規格品外フライアッシュ混入試験体、エコセメント試験体では、IV種フライアッシュ 40%混入試験体および JIS 規格品外フライアッシュ 40%混入試験体においてひびわれが確認できた。

養生 7 日間試験体については、OPC 試験体では、腐食面積および腐食減量ともにセメント単身のものがもっとも小さくなっており、フライアッシュを混入することによる鉄筋腐食への抵抗性の向上は確認できなかった。また、IV種フライアッシュを 20%混入したものがもっとも腐食面積、腐食減量ともに大きくなっており、フライアッシュのポゾラン反応による組織の緻密化が十分でなかったと思われる。また、IV種フライアッシュ 40%混入試験体および JIS 規格品外フライアッシュ 40%混入試験体においてフライアッシュの品質の違いによる影響について見てみると、IV種フライアッシュの方が腐食面積、腐食減量ともに小さくなっており、より反応性の高いIV種のほうがポゾラン反応が進行し組織が緻密になっていることが考えられる。エコセメント試験体においては、エコセメント単身のものと JIS 規格品外フライアッシュを 40%混入したものでは、軽微な腐食が見られ、II種フライアッシュを 20%および 40%混入したものでは、孔食を伴う激しい腐食が見られるという結果を得た。

次に、養生 28 日間試験体については、OPC 試験体では、セメント単身のものは鉄筋の腐食が見られず、養生を長く行ったことによりセメントの水和反応が進行し組織が緻密になることで、外部からの塩化物イオン、酸素および水分の供給が抑制され、鉄筋の腐食が発生しなかったためと思われる。また、IV種フライアッシュを混入した試験体では、40%混入したものの方が腐食面積、腐食減量ともに小さくなっており、20%混入した試験体では、ポズラン反応が進行しても、塩化物イオン等の浸入を抑制するほどには組織が緻密にならず、鉄筋の腐食が進行したと思われる。また、フライアッシュを 40%混入した試験体では、JIS 規格品外フライアッシュを混入したものでは、孔食を伴う激しい腐食が観察され、ポズラン反応が進行せず、組織が緻密にならなかったと思われる。エコセメント試験体では、エコセメント単身のものがもっとも腐食が小さく、フライアッシュを混入したことによる鉄筋腐食への抵抗性の向上は見られなかった。これは、エコセメントの水和反応過程において生成される水酸化物イオン量が少なく、そのため、ポズラン反応が進行しなかったためである。

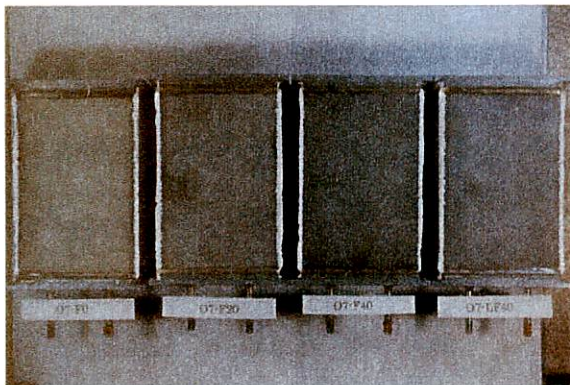


写真 4.4 試験終了後の試験体の様子  
(OPC 7 日間養生試験体)  
(左から セメント単身、FA・A 20%、  
FA・A 40%、FA・B 40%)

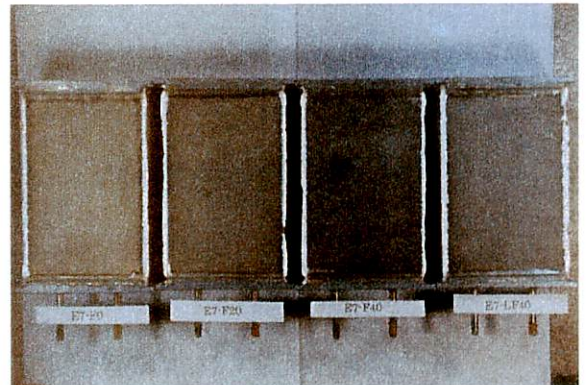


写真 4.5 試験終了後の試験体の様子  
(エコセメント 7 日間養生試験体)  
(左から エコセメント単身、FA・A 20%、  
FA・A 40%、FA・B 40%)

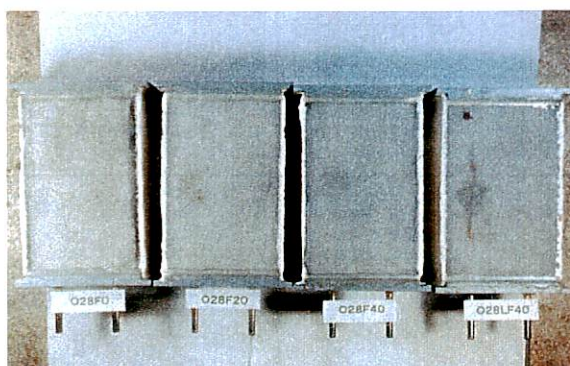


写真 4.6 試験終了後の試験体の様子  
(OPC 28 日間養生試験体)  
(左から セメント単身、FA・A 20%、  
FA・A 40%、FA・B 40%)

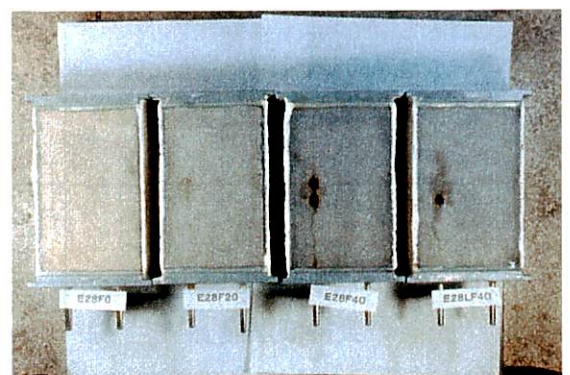


写真 4.7 試験終了後の試験体の様子  
(エコセメント 28 日間養生試験体)  
(左から エコセメント単身、FA・A 20%、  
FA・A 40%、FA・B 40%)



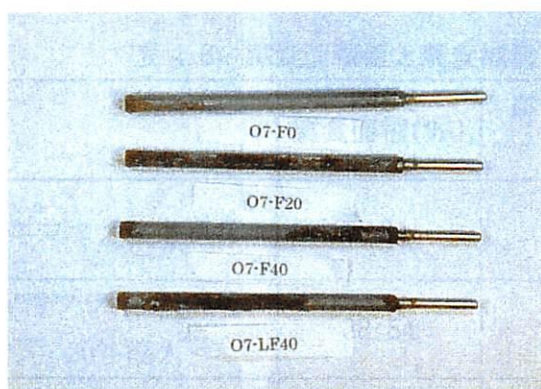


写真 4.8 鉄筋の腐食状態  
(OPC 養生 28 日間試験体)  
(左から セメント単身、FA・A 20%、  
FA・A 40%、FA・B 40%)



写真 4.9 鉄筋の腐食状態  
(エコセメント 養生 28 日間試験体)  
(左から エコセメント単身、FA・A 20%、  
FA・A 40%、FA・B 40%)

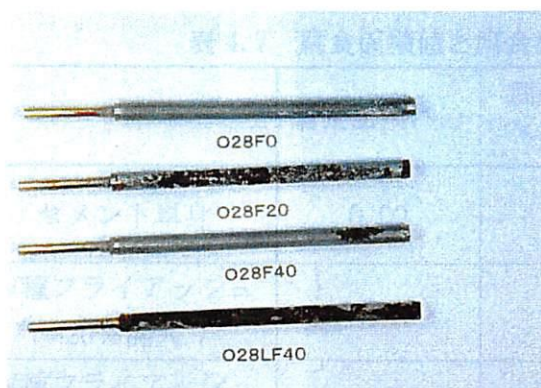


写真 4.10 鉄筋の腐食状態  
(OPC 養生 28 日間試験体)  
(左から セメント単身、FA・A 20%、  
FA・A 40%、FA・B 40%)



写真 4.11 鉄筋の腐食状態  
(エコセメント 養生 28 日間試験体)  
(左から エコセメント単身、FA・A 20%、  
FA・A 40%、FA・B 40%)

表 4.5 腐食面積値と腐食減量(OPC 養生 7 日間試験体)

	腐食面積(%)	腐食減量値 (%)	腐食の状況
セメント単身	5.05	0.09	軽微な腐食
IV種フライアッシュ 20%混入	27.32	0.73	孔食を伴う激しい腐食
IV種フライアッシュ 40%混入	9.40	0.39	軽微な腐食
JIS 規格品外 フライアッシュ 40%混入	22.69	0.56	孔食を伴う激しい腐食

表 4.6 腐食面積値と腐食減量(エコセメント養生 7 日間試験体)

	腐食面積(%)	腐食減量値 (%)	腐食の状況
エコセメント単身	2.84	0.43	軽微な腐食
IV種フライアッシュ 20%混入	38.54	0.92	孔食を伴う激しい腐食
IV種フライアッシュ 40%混入	44.22	1.01	孔食を伴う激しい腐食
JIS 規格品外 フライアッシュ 40%混入	3.37	0.00	軽微な腐食

表 4.7 腐食面積値と腐食減量(OPC 養生 28 日間試験体)

	腐食面積(%)	腐食減量値 (%)	腐食の状況
セメント単身	0.00	0.00	腐食なし
IV種フライアッシュ 20%混入	33.49	0.67	激しい腐食
IV種フライアッシュ 40%混入	4.09	0.09	軽微な腐食
JIS 規格品外 フライアッシュ 40%混入	44.38	1.16	孔食を伴う激しい腐食

表 4.8 腐食面積値と腐食減量(エコセメント養生 28 日間試験体)

	腐食面積(%)	腐食減量値 (%)	腐食の状況
エコセメント単身	5.35	0.18	軽微な腐食
IV種フライアッシュ 20%混入	34.40	0.60	孔食を伴う激しい腐食
IV種フライアッシュ 40%混入	49.41	1.21	孔食を伴う激しい腐食
JIS 規格品外 フライアッシュ 40%混入	35.50	0.55	孔食を伴う激しい腐食



(5) 腐食電流値から求めた腐食減量と実際の腐食減量の関係

図 4.40 に本実験における試験体の腐食電流値から求めた腐食減量値と実際の腐食減量値の関係を示す。腐食電流値からの腐食減量の算出には下式のファラデーの法則を用いた<sup>3)</sup>。

$$m = \frac{MIt}{zF}$$

m：腐食減量値(g) M：原子量(Fe=56)

I：腐食電流値(A) t：時間(second)

z：定数(=2)

F：ファラデー定数(=96500 A・s)

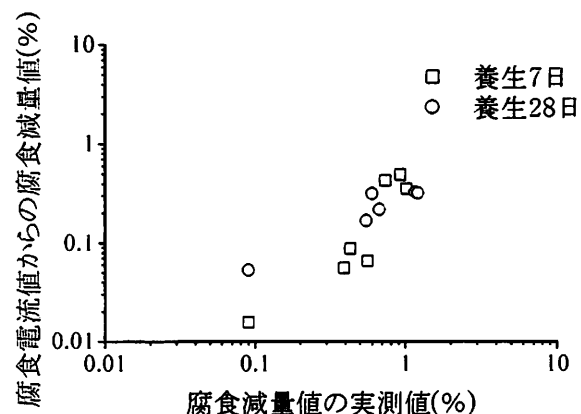


図 4.40 腐食電流値から求めた腐食減量値と実際の腐食減量値の関係

この図から、腐食電流値から求めた腐食減量値と実際の腐食減量値の間には相関性が見られ、腐食電流値の測定結果が実際の腐食と対応していることが確認できた。

(6) 中性化深さの測定結果

表 4.9、4.10 に、試験終了後における鉄筋埋設モルタルでの中性化深さの測定結果を示す。養生 7 日間試験体では、エコセメント試験体のフライアッシュを 40% 混入したもの、28 日養生試験体では、OPC 試験体の JIS 規格品外フライアッシュを 40% 混入したもの、エコセメント試験体では、IV 種フライアッシュを 40% 混入したものにおいて中性化が見られた。これは、エコセメントの水和反応過程で生成される水酸化カルシウム量が少なく、また、単位セメント量が小さいためであると思われる。

	中性化深さ(mm)
セメント単身	0
IV種フライアッシュ 20%混入	0
IV種フライアッシュ 40%混入	0
JIS 規格品外 フライアッシュ 40%混入	0

	中性化深さ(mm)
エコセメント単身	0
IV種フライアッシュ 20%混入	0
IV種フライアッシュ 40%混入	3.14
JIS 規格品外 フライアッシュ 40%混入	2.7

表 4.10 試験終了時における各試験体の中性化深さ(養生 28 日間試験体)

	中性化深さ(mm)		中性化深さ(mm)
セメント単身	0.0	エコセメント単身	0.0
IV種フライアッシュ 20%混入	0.0	IV種フライアッシュ 20%混入	0.0
IV種フライアッシュ 40%混入	0.0	IV種フライアッシュ 40%混入	2.3
JIS 規格品外 フライアッシュ 40%混入	2.2	JIS 規格品外 フライアッシュ 40%混入	0.0

#### (7)X 線回折分析

図 4.41、4.42、4.43、4.44、4.45、4.46、4.47、4.48、に養生 7 日試験体における試験終了後の鉄筋周辺部分のモルタルの X 線回折分析図を示す。OPC、エコセメント試験体ともに、フライアッシュの混入率が大きくなるにしたがい、水酸化カルシウムのピークが小さくなっていることが確認できる。これは、フライアッシュのポゾラン反応により水酸化カルシウムが消費されたためである。OPC 試験体とエコセメント試験体を比較すると、エコセメント試験体のほうがピークが小さくなっていることが確認でき、エコセメントでは、水酸化カルシウムの生成量が少ないことが確認できる。中性化については、エコセメント試験体において炭酸カルシウムのピークが見られた。また、エコセメント試験体では、OPC 試験体よりもエトリンガイトのピークが大きくなっている。これは、セメント中に含まれる  $\text{SO}_3$  量の違いによるものであるとおもわれる。また、すべての試験体において、フリーデル氏塩の生成が確認された。次に、図 4.49、4.50、4.51、4.52、4.53、4.54、4.55、4.56 に 28 日養生試験体でも同様の傾向が見られた。

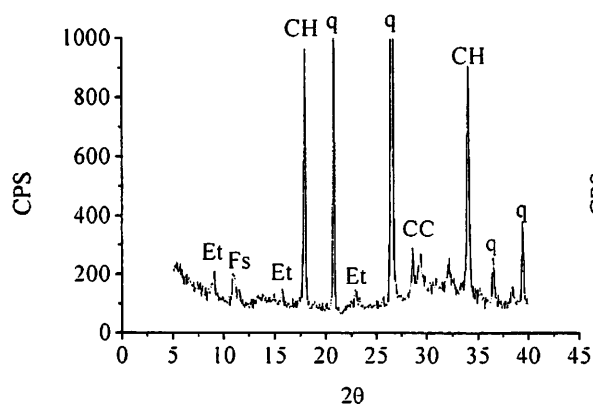


図 4.41 鉄筋周りモルタルにおける  
X 線回折図  
(OPC 7 日間養生試験体)  
(セメント単身)

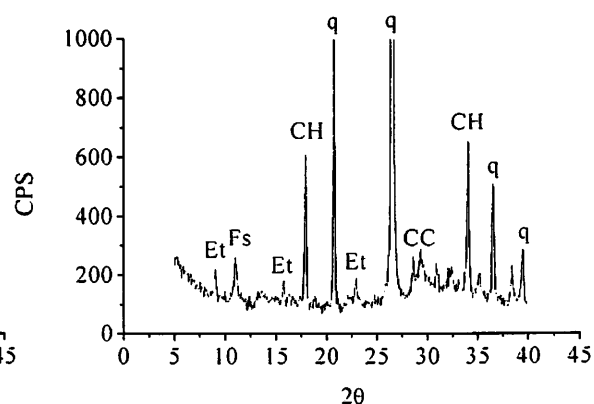


図 4.42 鉄筋周りモルタルにおける  
X 線回折図  
(OPC 7 日間養生試験体)  
(IV種フライアッシュ 20%混入)

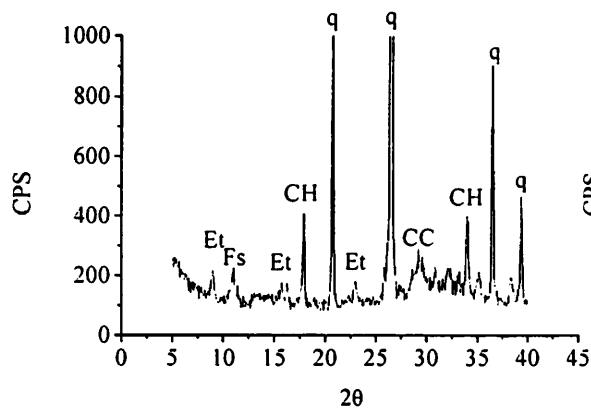


図 4.43 鉄筋周りモルタルにおける  
X 線回折図  
(OPC 7 日間養生試験体)  
(IV 種フライアッシュ 40% 混入)

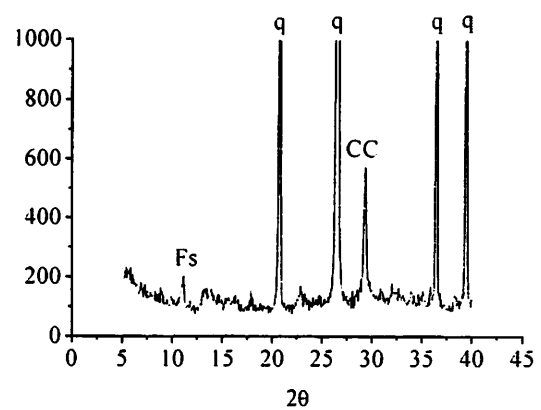


図 4.44 鉄筋周りモルタルにおける  
X 線回折図  
(OPC 7 日間養生試験体)  
(JIS 規格品外フライアッシュ 40% 混入)

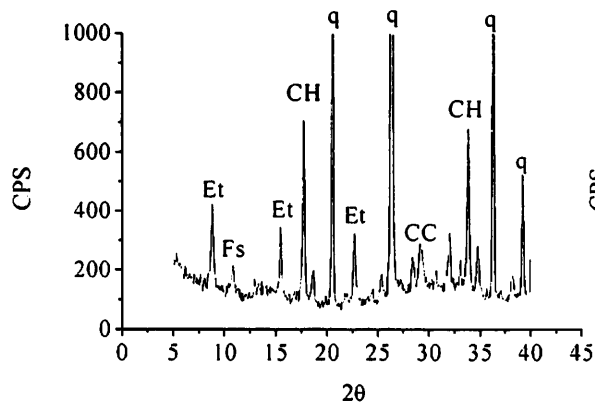


図 4.45 鉄筋周りモルタルにおける  
X 線回折図  
(エコセメント 7 日間養生試験体)  
(エコセメント単身)

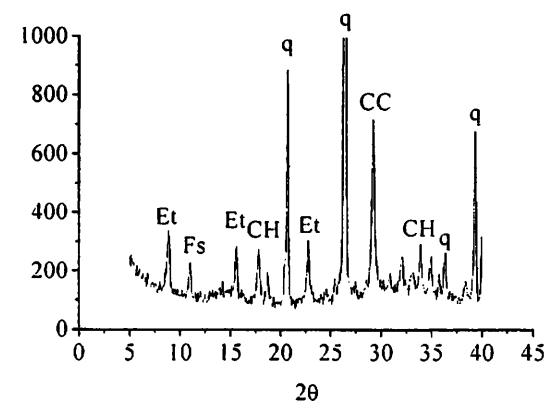


図 4.46 鉄筋周りモルタルにおける  
X 線回折図  
(エコセメント 7 日間養生試験体)  
(IV 種フライアッシュ 20% 混入)

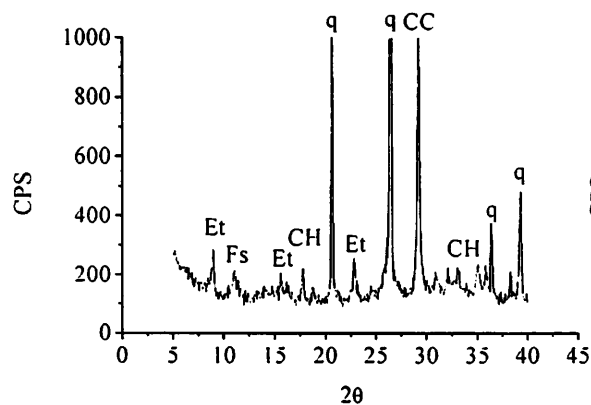


図 4.47 鉄筋周りモルタルにおける  
X 線回折図  
(エコセメント 7 日間養生試験体)  
(IV 種フライアッシュ 40% 混入)

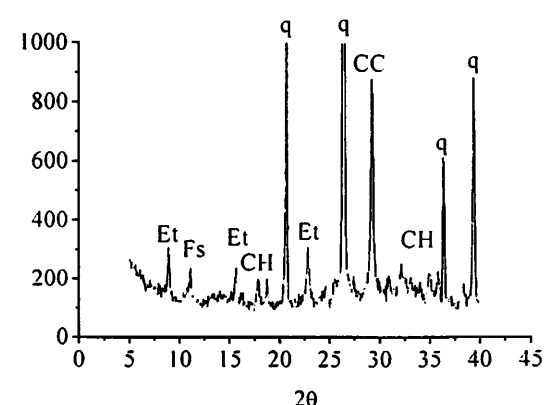


図 4.48 鉄筋周りモルタルにおける  
X 線回折図  
(エコセメント 7 日間養生試験体)  
(JIS 規格品外フライアッシュ 40% 混入)

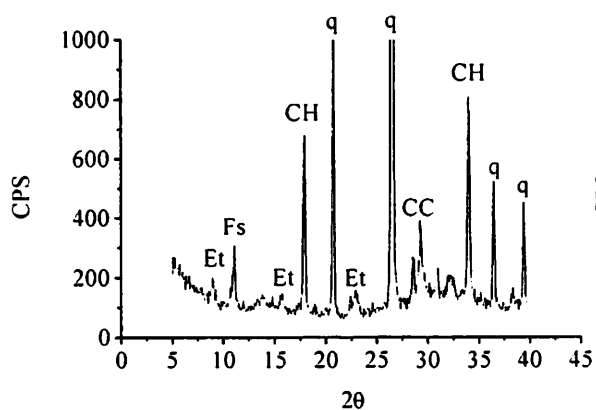


図 4.49 鉄筋周りモルタルにおける  
X 線回折図  
(OPC 28 日間養生試験体)  
(セメント単身)

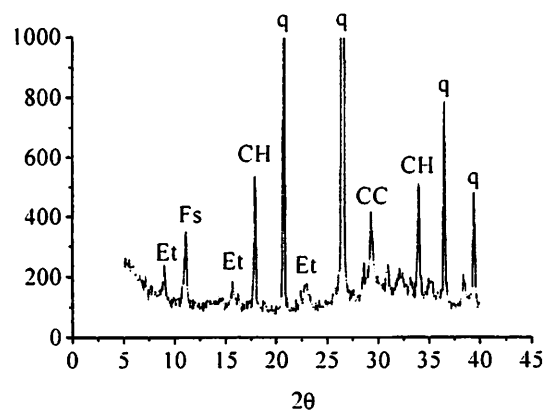


図 4.50 鉄筋周りモルタルにおける  
X 線回折図  
(OPC 28 日間養生試験体)  
(IV 種フライアッシュ 20% 混入)

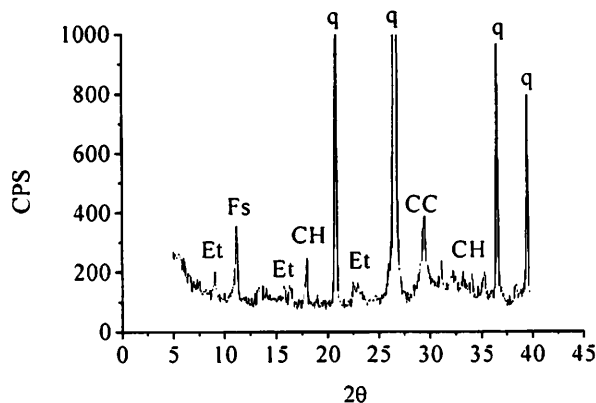


図 4.51 鉄筋周りモルタルにおける  
X 線回折図  
(OPC 28 日間養生試験体)  
(IV 種フライアッシュ 40% 混入)

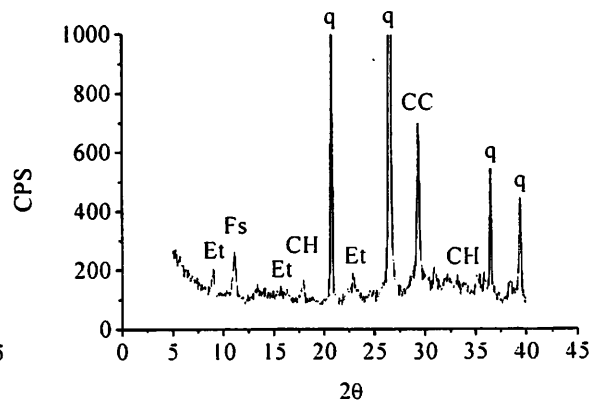


図 4.52 鉄筋周りモルタルにおける  
X 線回折図  
(OPC 28 日間養生試験体)  
(JIS 規格品外フライアッシュ 40% 混入)

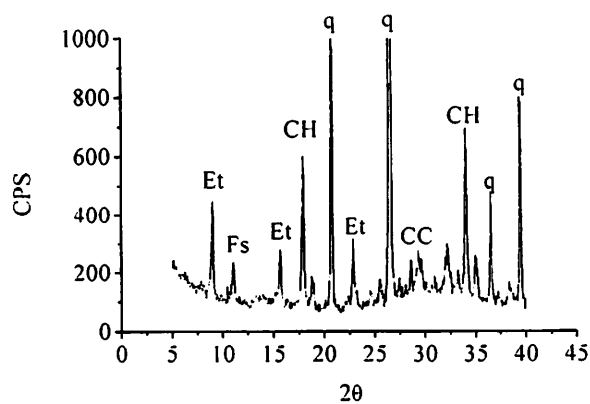


図 4.53 鉄筋周りモルタルにおける  
X 線回折図  
(エコセメント 28 日間養生試験体)  
(エコセメント単身)

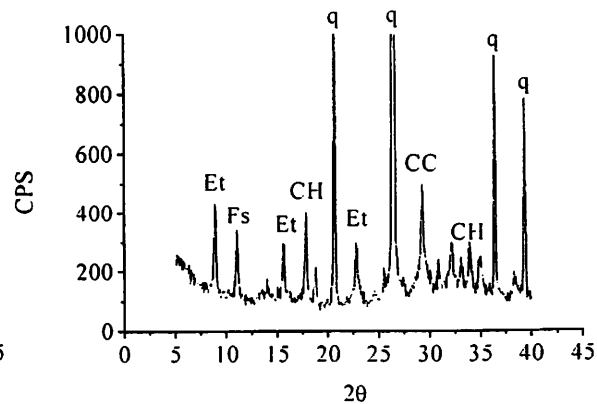


図 4.54 鉄筋周りモルタルにおける  
X 線回折図  
(エコセメント 28 日間養生試験体)  
(IV 種フライアッシュ 20% 混入)

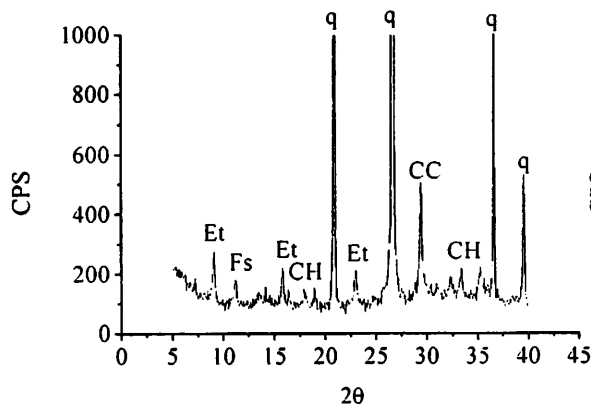


図 4.55 鉄筋周りモルタルにおける  
X 線回折図  
(エコセメント 28 日間養生試験体)  
(IV種フライアッシュ 40%混入)

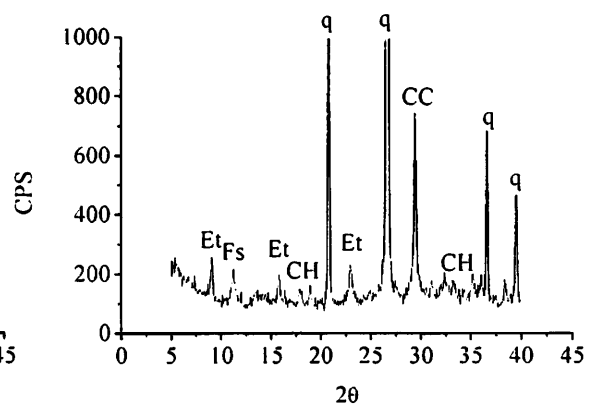


図 4.56 鉄筋周りモルタルにおける  
X 線回折図  
(エコセメント 28 日間養生試験体)  
(JIS 規格品外フライアッシュ 40%混入)

q :  $\text{SiO}_2$  CH :  $\text{Ca(OH)}_2$  CC :  $\text{CaCO}_3$  Et : Ettringite Fs : Friedel' s salt

#### (8) 示差走査熱分析

図 4.57、4.58、4.59、4.60 に鉄筋周りのモルタルにおける示差走査熱分析の測定結果を示す。7 日間養生試験体では、いずれの試験体においても、フライアッシュの混入率が大きくなるにしたがって、水酸化カルシウムのピークが小さくなっており、鉄筋周りに存在した水酸化カルシウム量が少なくなっていることがわかる。また、OPC 試験体よりもエコセメント試験体のほうが水酸化カルシウムのピークが小さいことも確認できる。エトリンガイトのピークを見ると、OPC 試験体よりもエコセメント試験体のほうが生成量が多いことがわかる。28 日試験体でも同様である。

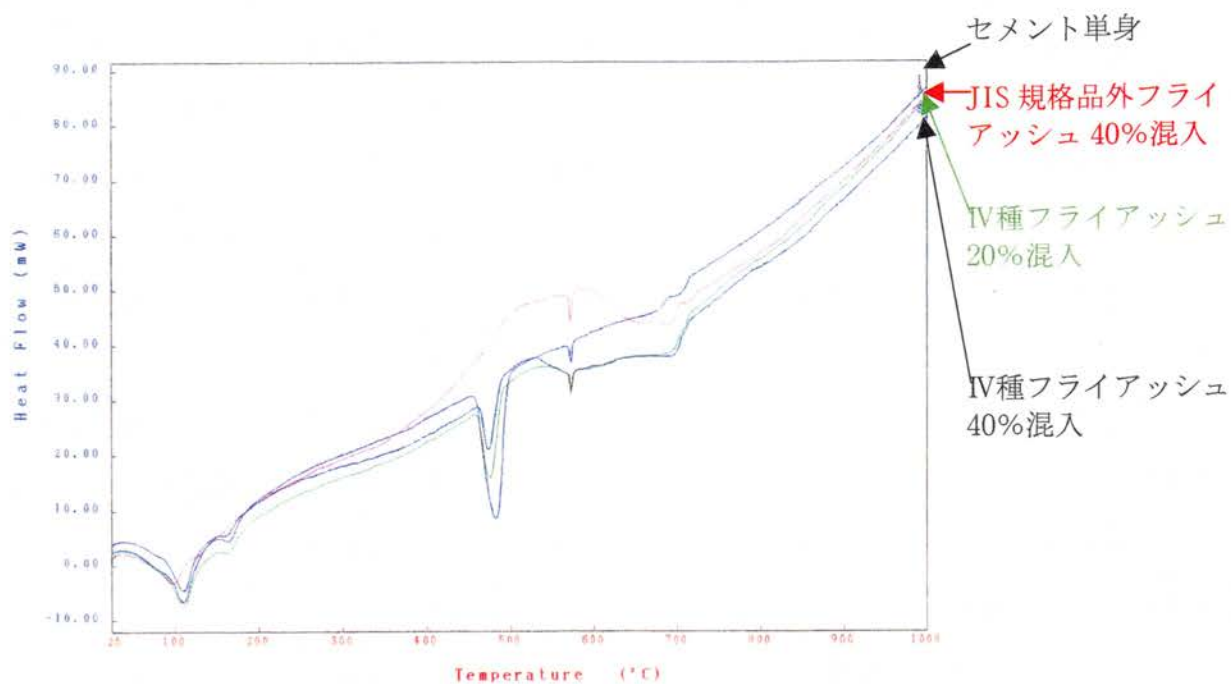


図 4.57 鉄筋周りモルタルにおける示差走査熱分析  
(OPC 7日間養生)

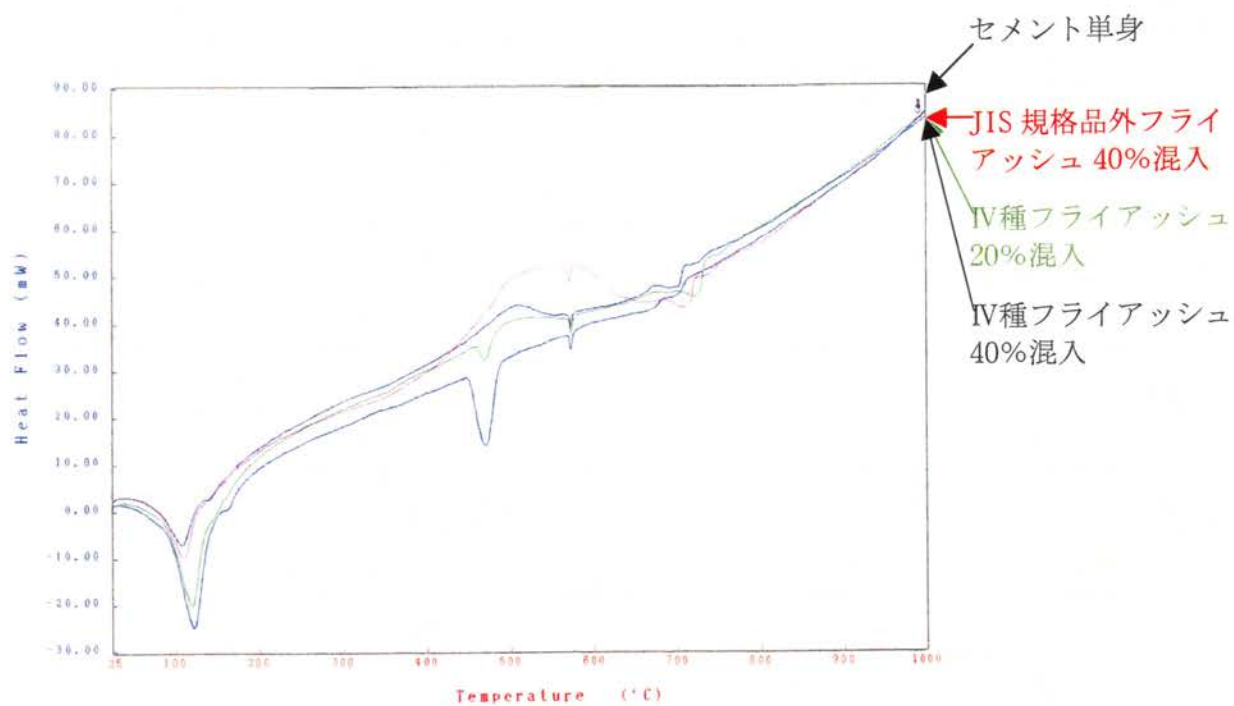


図 4.58 鉄筋周りモルタルにおける示差走査熱分析  
(エコセメント 7日間養生)

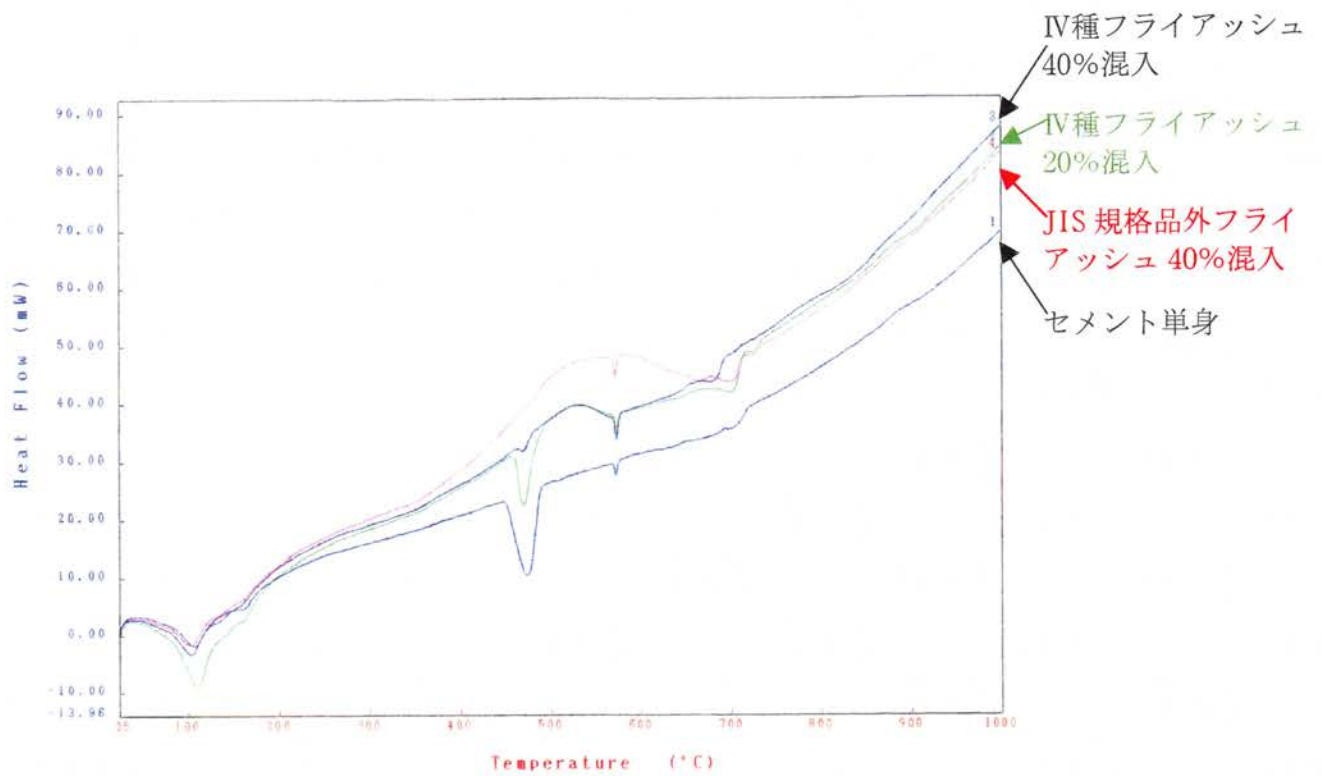


図 4.59 鉄筋周りモルタルにおける示差走査熱分析  
(OPC 28日間養生)

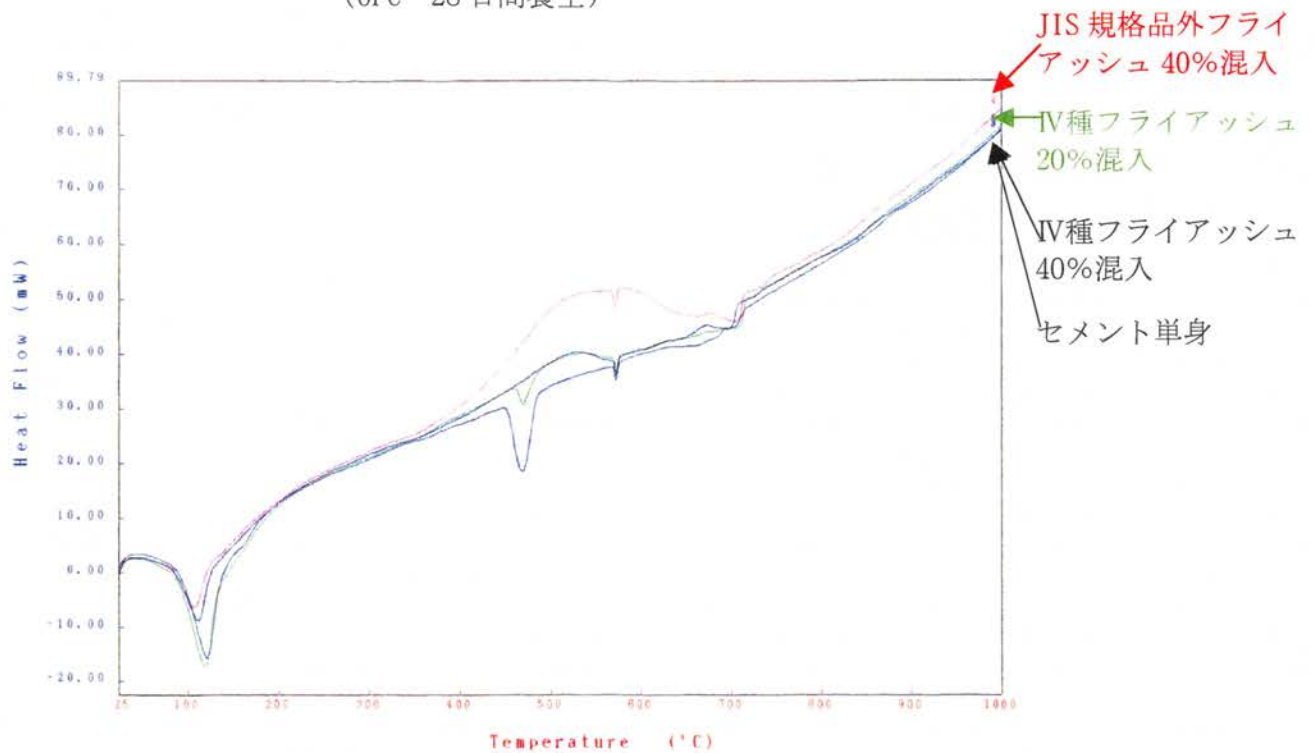


図 4.60 鉄筋周りモルタルにおける示差走査熱分析  
(エコセメント 28日間養生)

#### 4.4 まとめ

本章では、普通ポルトランドセメントおよびエコセメントを用いたフライアッシュ混入モルタル試験体を作製して、フライアッシュの品質及びその置換率による圧縮強度の相違、塩化物イオンの浸透性およびモルタル中の鉄筋腐食に及ぼす影響を電気化学的手法により検討した。本章で得られた結果をまとめると下記のようなものである。

##### 圧縮試験結果について

- (1) 低品質フライアッシュでは、フライアッシュを混入することによる強度の増加は見られなかった。
- (2) 普通ポルトランドセメントモルタルと高塩化物型エコセメントのあいだには、大きな差は見られなかった。

##### 鉄筋腐食の電気化学的モニタリングに関して

- (3) 低品質フライアッシュ混入モルタルでは、OPC 試験体では、フライアッシュを混入することによる塩化物イオン浸透抑制効果の向上は見られたが、エコセメント試験体では塩化物イオン浸透抑制効果がなかった。
- (4) 低品質フライアッシュ混入モルタルでは、養生を長くすることにより、鉄筋腐食への抵抗性が向上することがわかった。
- (5) 交流インピーダンスから求めた腐食電流値と分極抵抗法から求めた腐食電流値の間には相関性が見られ、分極抵抗法から交流インピーダンス法による分極抵抗値を推測することが可能であることがわかる。
- (6) 腐食電流値から求めた腐食減量値と実際の腐食減量値の間には相関性が見られ、腐食電流値の測定結果が実際の腐食と対応していることが確認できた。



**【参考文献】**

- 1) 土木学会：フライアッシュを用いたコンクリートの施工指針(案),1999.
- 2) 小林一輔,小林豊治,米澤敏男,出頭圭三：鉄筋腐食の診断,1993.
- 3) R.Narayan Swamy：CORROSION AND CORROSION PROTECTION OF STEEL IN CONCRETE,  
p.13, Vol.1, 1994.

## 第 5 章

## 結論

## 第5章 結論

本研究では、都市ごみ焼却灰や下水汚泥を主原料として作られたエコセメントの基礎的性状を把握することを目的として、エコセメントを使用したモルタルを用いてエコセメントの圧縮強度、鉄筋腐食への影響を検討した。

第1章では、エコセメントの製造工程やその特徴について述べ、本研究の目的を明らかにした。

第2章では、エコセメントを使用して作製したモルタルにおける乾湿繰返し条件下における鉄筋腐食性状を検討した。その結果、乾燥・湿潤の繰返し環境下では鉄筋腐食の兆候が現れるのに長期の期間を要するが、高塩化物型のものは低塩化物型のものと異なり、エコセメント中に含まれる塩化物の影響で通常の乾燥・湿潤の繰返し環境下でも鉄筋腐食が発生した。また、高塩化物型のものでも水セメント比を小さくした場合には鉄筋腐食の発生時期が遅延されることがわかった。また、交流インピーダンス法から得られる腐食電流値と分極抵抗法より得られる腐食電流値は相関性があり、分極抵抗法から交流インピーダンス法による腐食電流値の推測が可能であることがわかった。

第3章では、エコセメントを使用して作製したモルタルを促進中性化させ中性化と内在塩分の複合劣化による鉄筋腐食の挙動を電気化学的手法により検討した。その結果、エコセメント試験体とOPC試験体を比較すると、中性化の進行速度は、エコセメント試験体の方が大きくなり、中性化を伴うことで鉄筋腐食が促進されるが、水セメント比を小さくすることで、中性化の進行を抑制できることがわかった。また、腐食電流値から求めた腐食減量値と実際の腐食減量値の間には相関性が見られ、腐食電流値の測定結果が実際の腐食と対応していることが確認できた。

第4章では、普通ポルトランドセメントおよびエコセメントを用いたフライアッシュ混入モルタル試験体を作製して、フライアッシュの品質及びその置換率による圧縮強度の相違、塩化物イオンの浸透性およびモルタル中の鉄筋腐食に及ぼす影響を電気化学的手法により検討した。低品質フライアッシュでは、フライアッシュを混入することによる強度の増加は見られなかった。また、低品質フライアッシュ混入モルタルでは、OPC試験体では、フライアッシュを混入することによる塩化物イオン浸透抑制効果の向上は見られたが、エコセメント試験体では塩化物イオン浸透抑制効果がなかった。電気化学的手法による鉄筋腐食のモニタリングでは、交流インピーダンスから求めた腐食電流値と分極抵抗法から求めた腐食電流値の間には相関性が見られ、分極抵抗法から交流インピーダンス法による分極抵抗値を推測することが可能であることがわかる。また、腐食電流値から求めた腐食減量値と実際の腐食減量値の間には相関性が見られ、腐食電流値の測定結果が実際の腐食と対応していることが確認できた。

以上述べてきたように、本研究により高塩化物型エコセメントでは、セメント中に含まれる塩化物により普通ポルトランドセメントと比較すると鉄筋腐食が発生しやすくなる可能性があることが明らかとなった。しかし、低塩化物型エコセメントでは、圧縮

強度の面では、普通ポルトランドセメントほどには期待できないが、鉄筋腐食に対する影響は、普通ポルトランドセメントと大きな差がないことがわかった。

現在、JIS の規格では、セメント中に含まれる塩化物量は 200ppm 以下と規定されており、低塩化物型エコセメントにおいても JIS 規格を満たしていないが、昨今、JIS 規格を欧米並みのセメント中の塩化物量を 1000ppm 以下にするというような議論もなされている。また、近年関心の高い環境問題に関しても、一般廃棄物を原料とするエコセメントは有用であり、今後、エコセメントの使用量も増加していくと思われる。しかし、エコセメントについては、まだわかっていない点があり、今後の研究によりエコセメントの基礎的な性状がさらに明らかになっていくと思われる。